{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1886 . Apr.-Juni.

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 2

1886

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPm9

ORSAY
BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
19/
1886

Sitzung vom 10. Mai 1886.

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

Der Vorsitzende bedauert, dass er der Versammlung von einem schweren Verluste Kunde geben müsse, welcher die Gesellschaft seit ihrer letzten Sitzung betroffen hat. Am 22. April ist

Dr. EDUARD LINNEMANN,

Professor der Chemie an der Universität Prag,

in der Vollkraft der Jahre dahingeschieden.

Ueber den Lebensgang des Verewigten sind dem Vorstande der chemischen Gesellschaft einige Nachrichten zugegangen, deren Vervollständigung erwünscht erscheint.

Eduard Linnemann ist im Jahre 1841 in Frankfurt a./M. geboren. Nach Vollendung seiner akademischen Studien in Heidelberg wurde er Assistent bei Prof. Kekulé in Gent, und nahm bald darauf (1862) eine ähnliche Stellung bei Prof. v. Pebal in Lemberg an, wo er sich an der Universität habilitirte. Als v. Pebal Lemberg verliess, wurde Linnemann provisorisch auf dessen Lehrstuhl berufen. Im Jahre 1865 zum ausserordentlichen und 1868 zum ordentlichen Professor ernannt, lehrte Linnemann in Lemberg bis 1871, in welchem Jahre er nach Polonisirung der dortigen Universität nach Brünn versetzt wurde, um schon 1875 Nachfolger des von Prag nach Wien berufenen Prof. Lieben zu werden. Die Universität Prag verdankt Linnemann die Organisation des im Jahre 1879 eröffneten neuen chemischen Instituts, welches bei der 1883 erfolgten Theilung der Universität in eine deutsche und böhmische, der ersteren verblieben ist. Schon im Jahre 1872 war Linnemann zum Correspondenten der Akademie der Wissenschaften in Wien gewählt worden; 1876 wurde er ordentliches Mitglied. Zweimal hat ihm die Akademie den Lieben'schen Preis zuerkannt; das letzte Mal für die

grosse Arbeit über den Aufbau der höheren Glieder der Fettalkoholreihe aus der einfachsten.

Die wissenschaftlichen Arbeiten Linnemann's erstrecken sich über ein Vierteljahrhundert und bewegen sich zunächst vorzugsweise auf dem Gebiete der organischen Chemie. Bis zum Jahre 1873 sind dieselben in Liebig's Annalen veröffentlicht, von da ab in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie. Auch in unseren »Berichten« sind viele derselben verzeichnet.

Wir wollen hier nur an einige der wichtigsten Untersuchungen des zu früh dahingeschiedenen eifrigen Forschers erinnern.

In jüngeren Jahren hat Linnemann mit Vorliebe die Alkohole der aliphatischen Reihe studirt. Die bereits von Anderen erkannte Ueberführung der Amine durch salpetrige Säure in Alkohole ist von ihm in einer grossen Anzahl von Fällen eingehend untersucht worden, um die Bedingungen festzustellen, unter denen der Uebergang am leichtesten erfolgt. Bei dieser Gelegenheit wurde die merkwürdige Thatsache aufgefunden, dass sich Propylamin und Butylamin bei der Behandlung mit salpetriger Säure nicht, wie man hätte erwarten sollen, in Propyl- und Butylalkohol, sondern in Isopropyl- und Isobutylalkohol verwandeln, während Isopropylamin und Isobutylamin in die entsprechenden Isoalkohole übergehen. Linnemann erkannte, dass solche Verschiebungen jedesmal stattfinden, wenn das Radical der Amine Atomcomplexe enthält, aus denen Methylgruppen entstehen können.

Aehnlich auffallende Atomverschiebungen im Molecul hat Linnemann bei den Alkoholen selber beobachtet. Isobutyljodid mit Silberacetat behandelt liefert einen Essigsäureäther, welcher bei der Spaltung wieder in Isobutylalkohol überging. Findet die Einwirkung des Silbersalzes bei Gegenwart von Eisessig statt, so wird bei der Zerlegung der tertiäre Butylalkohol erhalten. Es ist dies in der That die bequemste Methode, diesen wichtigen Körper zu gewinnen.

Von grossem Interesse sind die zahlreichen Reductionserscheinungen, welche von Linnemann beobachtet worden sind. Die Anhydride der Essigsäure und Propionsäure liefern mit Wasserstoff in *condicione nascendi* Aethyl- und Propylalkohol, Allylalkohol wird in normalen Propylalkohol, Acrolein in die beiden Propylalkohole, Acrylsäure in Propionsäure verwandelt. Pinakon geht bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Isopropyljodid über. Von allgemeinster Bedeutung für die Erkenntniss der Zuckergruppe war der experimentale Nachweis ihrer Beziehung zum Mannit, welcher durch Bildung des letzteren aus Traubenzucker mit Hülfe von Reductionsmitteln zum ersten Male von Linnemann erbracht wurde.

Umfassende Arbeiten hat derselbe ferner über den normalen Butylalkohol, über den Isopropylalkohol und über die Acrylsäure geliefert.

Der einfache Apparat zur fractionirten Destillation, welchen er gelegentlich seiner Versuche über die Trennung der Gährungsalkohole construirte, ist in allen Laboratorien eingeführt.

In seinen letzten Lebensjahren hat sich Linnemann wiederholt mit Fragen der Mineralchemie beschäftigt. Wir nennen seine Arbeiten über die Verarbeitung und qualitative Zusammensetzung des Zirkons sowie über die Absorptionserscheinungen in den Zirkonen. Noch kurz vor seinem Tode hatte er, wie dem Vorstande von seinem Assistenten Hrn. Robert Leipen mitgetheilt wird, die Analyse gewisser Orthite aufgenommen, bei welchen er auf ein neues Element gestossen war. Noch auf dem Krankenbette — so berichtet uns Hr. Leipen — dictirte er eine Abhandlung, welche den Titel führt: Ueber das Austrium, ein neues Element im Orthit; sie dürfte demnächst in den Monatsheften der Wiener Akademie erscheinen.

Der flüchtige Hinweis auf die umfassende Thätigkeit des Dahingeschiedenen, welchen ich zu geben versucht habe, wie dürftig und unzureichend er erscheine, wird gleichwohl in Jedwedem die Ueberzeugung des grossen Verlustes wachrufen, welchen die Wissenschaft durch den frühen Tod des unermüdlichen Forschers erlitten hat. Linnemann's zahlreiche und werthvolle Arbeiten sichern ihm einen ruhmvollen Platz in der Geschichte unserer Wissenschaft.

Die Anwesenden ehren den Todten, indem sie sich von ihren Sitzen erheben.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Stoklasa, Julius, Pecek an der Bahn (Böhmen);
Prausnitz, Dr. W., Göttingen.
Heilborn, Ernst, Breslau;
Erlenmeyer, Emil,
Buss, Julius,
Hohmann, Karl,
} Bonn a./Rh.;
Iwig, Dr. Friedrich, Würzburg;
Wagner, Dr. Friedrich, Wiesbaden;
Ehrhardt, Apotheker, Darmstadt;
Longi, Dr. Antonio, Professor, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Baker, Philip S., Professor, Pauw University, Greencastle, Indiana, U. S. A. (durch Th. C. van Nuys und Ferd. Tiemann);

Raciborski, Maryan, Assist. a. d. Univers. Krakau (durch N. Fraenkel und Ferd. Tiemann);

Krohn, Dr., technolog. Institut, Berlin (durch F. v. Dechend und J. Zimmermann);

Phomina, E., Fräulein,
Matinaut, N.,
Veillon, E.,
Stocker, H.,
Haegler, J.,
Rotschy, A.,
Montfort, J.,
Chuit, Ph.,
Andreossi, Maurizio,
} Ecole de Chimie, Genf (durch C. Graebe und F. Pfaff);

Hertel, Johann, mag. pharm., Georgenstr. 35, Berlin SW., (durch S. Gabriel und E. Mertens);

Steinhart, O.,
Uebel, C.,
} chem. Univers.-Laborat. Erlangen (durch O. Fischer und S. Hegel);

Crampton, C. A., Depart. of Agriculture, Division of Chemistry, Washington, U. S. A. (durch Cl. Richardson und A. E. Knorr);

Weber, Everhard, Assist., Kaiserstr. 46, Bonn a./Rh. (durch O. Wallach und A. Maassen);

Hirschfeld, Boleslaus, Zürich-Fluntern,
Rumpf, Theodor, Zürich, Neumarkt 13,
Hirschberg, Franz,
Heimann, Jacob,
} Zürich-Oberstrass,
} (durch G. Lunge und K. Heumann);

Müller, Dr. Hubert, Kurzestrasse 1, Elberfeld (durch F. Kleinschmidt und C. Andrée);

Hagenbach, Eduard,
Otto, Richard,
} Univers.-Labor. Basel (durch J. Piccard und R. Nietzki);

Tostmann, Carl, Barfüsserstr. 15, Göttingen (durch V. Meyer und L. Gattermann);

Bergami, Otto, Neue Königstr. 12, III, NO. Berlin (durch C. Liebermann und S. Kleemann);

Winter, Heinrich, Assist. d. Versuchsstation Kemanglen auf Java,
Bruhns, Assist. am Labor. für Zuckerindustrie, Berlin,
Obermüller, Kuno, p. Adr. Strube & Soltmann, Alte Jacobstrasse, SW. Berlin.
} (durch S. Gabriel und A. Herzfeld).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. Jahrg. X. N. 5. Prag.
135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Tome V. No. 1. Leide.
144. Annali di chimica di farmacologia. 1886. Nr. 3. Milano.
152. Supplemento annuale della enciclopedia di chimica. Dispensa 17a. Torino.
516. von Wagner, Rudolf. Handbuch der chemischen Technologie. Bearbeitet von Ferd. Fischer. Zwölfte Auflage. Leipzig 1886.
517. Williams, Albert jr. Mineral resources of the United States. 1883/84. Washington 1886. [Vom United States Geological Survey.]
518. Remsen, Ira. Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. Tübingen 1886.
1861. Schwalbe, B. Ueber die Anwendung der flüssigen und festen Kohlensäure für den Unterricht.
1862. Curtius, Theodor. Diazoverbindungen der Fettreihe, eine neue Klasse von organischen Körpern, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoverbindungen entstehen. Habilit.-Schrift (Erlangen) München 1886.
1863. Clarke, F. W. Mica.
1864. —. The minerals of Litchfield, Maine.
1865. Niederstadt. Die artesischen Fluss-, Quell- und Pump-Wässer von Hamburg und Umgebung. — Untersuchung einiger Tabackblätter.
1866. Meyer, Lothar. Ueber die neue Entwickelung der chemischen Atomlehre.
1867. Lutz, Erich. Ueber den Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure. Inaug.-Diss. Berlin (1886).
1868. Haarmann, Rudolf. Ein Beitrag zur Kenntniss der Isozuckersäure. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1869. Schulz, Otto. Ueber Benzenylazoxime und Benzenylazoximcarbonsäuren. Ein Beitrag zur Kenntniss der ringförmig geschlossenen Verbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1870. American Institute of Mining Engineers. Sep.-Abdr.

Von Hrn. C. Häussermann:

519. Schlossberger, J. Lehrbuch der organischen Chemie. Stuttgart 1850.
520. Scherzer, Joseph. Lehrbuch der Militär-Chemie. Wien 1846.

Der Vorsitzende begrüsst schliesslich das anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Prof. Dr. Clemens Winkler, indem er gleichzeitig mittheilt, dass derselbe der Gesellschaft weitere Beobachtungen über das von ihm entdeckte neue Element Germanium vorlegen werde.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

245. J. Guareschi: Umwandlung von Naphtalinderivaten in substituirte Phtalide.

(Eingegangen am 22. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Abhandlung über Naphtalinderivate aus dem Jahre 1883 [1]) habe ich darauf hingewiesen, dass bei der Oxydation des Dibromnaphtalins (Schmelzpunkt 82°) mittelst Chromsäure unter anderem eine Substanz vom Schmelzpunkt 187.5° auftritt, die ich als *p*-Dibromphtalid, $C_6H_2Br_2<\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}>O$, auffasste. Den nämlichen Körper erhielt ich auch bei der Oxydation des Tetrabromnaphtalins [2]) (Schmelzpunkt 175°) mittelst Chromsäure. In der eingangs citirten Arbeit habe ich ferner erwähnt, dass man die von Beilstein und Kurbatow aus α-Nitronaphtalin und Chromsäure erhaltene und bei 135° schmelzende Verbindung, welche die genannten Forscher als Nitrophtalaldehyd betrachten, als Nitrophtalid ansehen kann; diese meine Annahme ist durch die jüngsten Untersuchungen von Hönig [3]) bestätigt worden, welcher die Verbindung von Beilstein und Kuhlberg dargestellt, in ihren Eigenschaften mit dem durch Nitrirung von Phtalid erhältlichen *p*-Nitrophtalid ähnlich befunden und deshalb als *o*-Nitrophtalid aufgefasst hat.

Endlich habe ich in meiner Notiz »Neue Untersuchungen über Naphtalin« [4]) erwähnt, dass bei der Oxydation von Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 68°) ein neues Dichlornaphtochinon und ein dem Dibromphtalid ähnlicher Körper entstehen.

Ein schön krystallisirendes Chlorbromphtalid, $C_8H_4ClBrO_2$ (Schmelzpunkt 179°), hat Hr. Stud. Biginelli in meinem Laboratorium dargestellt, indem er mit Chromsäure Chlorbromnaphtalin (Schmelzpunkt 66—67°) oxydirte, welches aus Brom und α-Chlornaphtalin bereitet worden war.

Die Bildung substituirter Phtalide aus Naphtalinderivaten findet offenbar ganz allgemein statt. Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen Phtalide aufzutreten, wenn eine oder beide $\alpha_1\alpha_2$-Stellungen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 282.
[2]) Nuove ricerche sulla naftalina 1885.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3452.
[4]) Atti della R. Acc. delle Sc. d. Torino. Dic. 1885.

des einen Phenylkerns substituirt und die beiden Stellungen $\alpha_1 \alpha_2$ im zweiten Kern nicht substituirt sind. Auch aus dem α-Bromnaphtalin scheint ein Bromphtalid zu entstehen, doch konnte es noch nicht analysenrein erhalten werden. Ich gedenke auch Versuche anzustellen mit α-Chlornaphtalin, Chlor- und Bromnitronaphtalin und mit den in einem Kern tri- und tetrasubstituirten Derivaten. Bei einem Versuch, Naphtalin in Phtalid überzuführen, habe ich keine zufriedenstellenden Resultate erzielt; die Experimente sollen unter veränderten Bedingungen wiederholt werden. Auch durch Oxydation von γ-Dichlor- und γ-Dibromnaphtalin, welche die beiden Halogenatome in α-Stellung, aber in verschiedenen Kernen enthalten, habe ich keine Phtalidabkömmlinge erhalten.

p-Dichlor-α-naphtochinon und p-Dichlorphtalid aus β-Dichlornaphtalin.

10 g Dichlornaphtalin (Schmelzpunkt 68°), in 150 ccm Eisessig gelöst, werden mit einer Lösung von 30—35 g Chromsäure in 300—400 ccm Eisessig vermischt, wobei freiwillige Erwärmung stattfindet. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade lässt man die smaragdgrüne Lösung erkalten, behandelt sie mit 7—8 Volumen Wasser, rührt um und sammelt auf einem Filter das Dichlornaphtochinon, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Das grüne Filtrat vom Chinon wird auf dem Wasserbad etwas eingedampft, nach dem Erkalten von neuem filtrirt, um etwas gefärbte Materie (Dichlornaphtochinon oder Chloroxynaphtochinon) zu entfernen, und dann zur Trockniss gebracht. Der Rückstand löst sich fast völlig bei Behandlung mit Wasser, doch bleibt ein weisslich-grünes, krystallinisches Pulver zurück, welches man abfiltrirt. Das wässerige Filtrat wird von neuem zur Trockniss gebracht und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei noch etwas von der krystallinischen Substanz erhalten wird; durch eine dritte Wiederholung der nämlichen Operation wird noch eine geringe Menge der nämlichen Substanz erhalten. Die krystallinische Materie ist durch ein wenig Chromsalz grünlich gefärbt (es ist vortheilhaft, wenn die Substanz chromfrei ist, weil man dann ein weniger gefärbtes Product erhält); man erwärmt sie mit Natronlauge bis zur Lösung, kocht dann auf, um das Chrom zu fällen, filtrirt die etwas rostfarbene Lösung und säuert sie mit Salzsäure an. Nach wenigen Augenblicken fällt Dichlorphtalid in kleinen, harten, schweren, nahezu farblosen Krystallen; es wird aus Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle umkrystallisirt. In der grünen Flüssigkeit, aus der das Dichlorphtalid abgeschieden wurde, ist etwas Dichlorphtalsäure enthalten, deren Anhydrid bei 185—187° schmilzt.

p-Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol in langen gelben Nadeln, welche nahezu gar nicht in Wasser, dagegen

in Aether löslich sind. Die Analysen stimmen gut zur Formel $C_{10}H_4Cl_2O_2$. Die Substanz schmilzt bei 173—174°, sublimirt in schönen Nadeln, welche bei 174° schmelzen, sich aber schon bei 150° bräunen. Von kaustischer Soda wird es in ein Chloroxynaphtochinon verwandelt, welches durch Säuren in Form röthlicher Flocken ausfällt.

Auf Phenylhydrazin wirkt es ein und giebt eine gefärbte Masse, welche von Alkohol mit rothvioletter Farbe aufgenommen wird. Durch Anilin wird es in Chlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_4Cl(NHC_6H_5)O_2$, verwandelt, welches granatrothe, bei 183—185° schmelzende Nadeln darstellt.

Nach Eigenschaften und Bildungsweise ist vorliegendes Chinon das echte Dichlornaphtochinon, welches ich daher normales oder *p*-Dichlor-*α*-naphtochinon



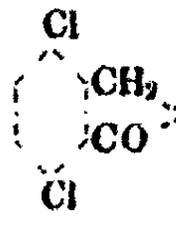
nennen will.

p-Dichlorphtalid, $C_8H_4Cl_2O_2$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen Säulen oder flachen, harten Nadeln, welche bei 163° schmelzen und bei der Sublimation Krystalle geben, die gleichfalls bei 163° schmelzen. Die Analysen stimmen gut zur Formel $C_8H_4Cl_2O_2$.

Der Körper löst sich sehr wenig in Wasser, wird von Alkohol und Aether aufgenommen und giebt neutrale Lösungen. Aus seinen Lösungen in Kali und Natron wird er durch Salzsäure wieder ausgefällt. Er ist sehr beständig, reducirt nicht ammoniakalisches Silbernitrat, giebt mit Phenol und Schwefelsäure keinen Farbstoff, sondern bleibt unverändert. Es löst sich weder in Ammoniak noch in Soda.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat giebt das Dichlor- (und ebenso das Dibrom) -phtalid keine stickstoffhaltige Verbindung.

Schon Lach hatte bemerkt, dass Phtalid mit Hydroxylaminchlorhydrat nicht reagirt[1]). Ebensowenig reagirt es mit Phenylhydrazin. Kurzum, es zeigt alle Eigenschaften des von mir als Bibromphtalid beschriebenen Körpers und entspricht ihm vollkommen. Da nun *β*-Dichlornaphtalin die *p*-Stellung aufweist, so ist die neue Verbindung



= *p*-Dichlorphtalid.

[1]) Diese Berichte XVI, 1782.

Die Bildung der substituirten Phtalide aus α-Derivaten des Naphtalins harmonirt nicht gut mit der allgemein angenommenen Naphtalinformel, wenn man nicht eine Verschiebung im Molekül annehmen will. Eine der Wreden'schen[1]) ähnliche würde die Beziehungen zwischen Naphtalin und Phtalid besser erkennen lassen, trägt aber anderen Beziehungen nicht Rechnung.

Man erhält also durch Oxydation mit Chromsäure aus $\alpha_1\alpha_2$-Derivaten des Naphtalins in essigsaurer Lösung gleichzeitig und in wechselndem Verhältniss je nach der Menge der benutzten Chromsäure: substituirte Naphtochinone, Phtalide und Phtalsäuren[2]).

Interessant müsste auch die Untersuchung der mittelst Chromsäure erhältlichen Oxydationsproducte derjenigen Derivate sein, welche in den $\alpha_1\alpha_2$-Stellen des einen, und in der β-Stelle des zweiten Kerns substituirt sind. Ich habe nur einen darauf bezüglichen Versuch, nämlich mit dem Tetrabromnaphtalin (Schmelzpunkt 175°) angestellt.

Ich werde später auf diesen Beweis zurückkommen, weil ich die Thatsache des Uebergangs von Naphtalinderivaten in Phtalide für hinreichend wichtig halte.

Auch die Wirkung des Broms und Chlors auf Phtalid gedenke ich zu studiren und will sehen, ob die entstehenden Verbindungen mit den beschriebenen Körpern identisch oder isomer sind.

Turin, Kgl. Universität, 16. April 1886.

246. Julius Wagner: Ueber Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe. (Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 30. April; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe sind bisher unbekannt geblieben. Bei Versuchen, Pyridinsulfonsäuren mit Hülfe der Chlorsulfonsäure und ihres Aethers, bez. des Sulfurylchlorids darzustellen, wurde ein krystallinischer bei 155° schmelzender Körper erhalten, dessen Analyse auf die Formel $C_5H_5NSO_3$ führte. Derselbe wird durch Wasser und Alkohol unter Bildung von schwefelsaurem Pyridin und Schwefelsäure, bez. Aethylschwefelsäure leicht zersetzt; analoge Spaltung wird durch Alkalien bewirkt. Die Verbindung $C_5H_5NSO_3$

[1]) Diese Berichte IX, 590.

[2]) Als bei einem neuen Versuch Dibromnaphtalin vom Schmelzpunkt 82° mit Chromsäure oxydirt wurde, erhielt ich in der That ausser Dibromnaphtochinon und Dibromphtalid Dibromphtalsäure, deren Anhydrid bei 208° schmilzt.

scheint der Anhydrotriäthylsulfaminsäure von Beilstein und Wiegand[1]) zu entsprechen und soll vorläufig als Anhydropyridinschwefelsäure bezeichnet werden. Die Zersetzbarkeit durch Wasser und Alkohol hat die Darstellung von Metallsalzen verhindert, aber auch Salze mit Stickstoffbasen konnten nicht erhalten werden.

In Anilin z. B. löst sich der Körper zwar leicht auf; aus der Lösung wurde indessen durch Aether phenylsulfaminsaures Anilin in krystallinischen Blättchen vom Schmelzpunkte 192° abgeschieden.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_6H_5NHSO_3HC_6H_5NH_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	54.2	54.2	53.8	pCt.
H	5.3	5.6	5.25	»
N	10.6	11.0	10.9	»
S	12.0	—	11.6	»

Auch dieser Körper wird durch Wasser leicht unter Bildung von Anilinsulfat zersetzt. Letzteres Salz scheidet sich auch beim Kochen der Anilinlösung des phenylsulfaminsauren Anilins ab, während aus dem Filtrate Aether einen Körper ausfällt, für welchen durch die Analyse die Formel $C_{18}H_{19}N_3S_2O_5$ ermittelt wurde und der wahrscheinlich phenylamidosulfurylphenylsulfaminsaures Anilin ist.

Die alkoholische Lösung des phenylsulfaminsauren Anilins giebt mit Natriumäthylat einen krystallinischen Niederschlag, den die Analyse als das Natriumsalz der Phenylsulfaminsäure erweist.

	Ber. für $C_6H_5NHSO_3Na$	Gefunden	
Na	11.8	12.0	pCt.
N	7.2	7.0	»

Vorläufige Versuche zeigten, dass die Einwirkung anderer primärer und secundärer Amine sowie des Ammoniaks auf Anhydropyridinschwefelsäure in analoger Weise verläuft wie beim Anilin; über die Einwirkung tertiärer Amine sind noch keine Resultate gewonnen.

Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe und ihre Salze entstehen auch bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäureäther auf aromatische Amine. Wenghöffer[2]) hat deren Bildung in Folge der leichten Zersetzbarkeit durch Wasser übersehen. Die Untersuchung wird fortgesetzt und bezweckt das Studium der Einwirkung aromatischer Amine auf Chlorsulfonsäure, deren Aether und Sulfurylchlorid, sowie die Prüfung der hierbei entstehenden Verbindungen.

Fernerhin soll ermittelt werden, ob bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Amine Sulfaminsäuren bez. Derivate derselben entstehen.

Leipzig, physikalisch-chemisches Institut, 29. April 1886.

[1]) Diese Berichte XVI, 1267. [2]) Journ. f. pract. Chem. 16, 448.

247. Alexander Poehl: Ueber einige biologisch-chemische Eigenschaften der Mikroorganismen im Allgemeinen und über die Bildung der Ptomaïne durch die Cholerabacillen im Speciellen.

(Eingegangen am 19. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den meisten Fällen ist die Ptomaïnbildung der Lebensthätigkeit von Mikroorganismen zuzuschreiben, indem einzelne derselben die Eiweisskörper des sie umgebenden Mediums spalten. In den Verdauungswegen des lebenden menschlichen Organismus ist die Ptomaïnbildung eine gewöhnliche Erscheinung, und ich begann meine Beobachtungen in dieser Richtung an den Mikroorganismen der Fäces. Bienstock[1]) hat bekanntlich in normalen Fäces überhaupt nur Bacillen gefunden und darunter eine Bacillenart, von der er behauptet (pag. 21), dass es der specifische Spaltpilz der Zersetzung des Eiweisses sei. Bei Gelegenheit der bacteriologischen Untersuchungen über die Desinfection von menschlichen Dejectionen, die ich gemeinsam mit Prof. Eichwald und Dr. Schneider ausgeführt[2]), hatte ich mich davon überzeugt, dass in den Dejectionen von Menschen, deren Magensaft nicht jene Rolle der Quarantäne spielte, welche Bienstock im normalen Zustande des Magensaftes erkannte, die Anzahl der eiweisszersetzenden Mikroorganismen eine bedeutende ist. Wir hatten es bei unseren Untersuchungen mit den Fäces der mannichfaltigsten Kranken des Obuchow'schen Hospitals zu thun, und daher fanden wir ausser den von Bienstock beschriebenen Bacillen auch viele Mikroorganismen, die keine Sporen führten, besonders Kokken. Die gleichzeitige Bildung von Oxydations- und Reductionsproducten im Darmtractus weist schon darauf hin, dass die Lebensthätigkeit der Mikroorganismen hier eine bedeutende Rolle spielt. Hoppe-Seyler[3]) hat die Einwirkung der Bakterien auf die Eiweisskörper mit der Wirkung der Aetzalkalien (Schützenberger[4])) verglichen und auf das gleichzeitige Auftreten von Oxydations- und Reductionsproducten verwiesen.

Die Ptomaïne gehören zu den Reductionsproducten, und somit glaube ich, dass wir bei Prüfung der Mikroorganismen auf ihr Vermögen, Reductionsprocesse zu bedingen, ein diagnostisches Mittel erhalten können, die Befähigung zur Ptomaïnbildung zu erkennen. Zu diesem

[1]) Bienstock, Zeitschr. für klin. Medicin 1884, I, pag. 1—48.

[2]) Prof. Eichwald, Dr. Poehl und Dr. Schneider, Ueber die Desinfection menschlicher Dejectionen. Regierungsanzeiger Russland (Prawitelstwenny Westnik) 1885, No. 109, und Tagesbl. der Moskauer und St. Petersburger Aerzte (russ.) (1886), pag. 151.

[3]) Hoppe-Seyler, Pflüger's Arch. Bd. XII, pag. 1—17.

[4]) Schützenberger, Compt. rend. 1876, pag. 1103 u. s. w.

Zwecke stellte ich eine Reihe von Versuchen mit den verschiedensten Mikroorganismen an. Um das Reductionsvermögen der Bakterien während ihrer Lebensthätigkeit zu erkennen, versetzte ich die Koch'sche Nährgelatine unter Beobachtung nachstehender Vorsichtsmaassregeln mit geringen Mengen (ca. 0.05 pCt.) Eisenchlorid und rothen Blutlaugensalzes. Die geringe Menge der beiden Salze rief bei vergleichender Prüfung mit gewöhnlicher Nährgelatine keine auffallend hemmende Wirkung auf die Entwicklung der Colonieen hervor. In sterilisirte Probircylinder, welche die oben erwähnte, mit den Eisensalzen versetzte Nährgelatine enthielten, wurden durch Einstechen, unter Cautelen der Asepsis, vermittelst eines mit bestimmten Bakterien inficirten Platindrahtes in der Gelatine Culturen erzeugt. Einige solcher Stichculturen wiesen schon nach 12—24 Stunden deutliche Reduction durch Bildung von Berlinerblau am Ende des Impfstiches auf, bei manchen trat die Blaufärbung des Impfstiches später auf, bei manchen war selbst bei weit vorgeschrittener Verflüssigung der Gelatine keine Reduction zu beobachten. Sehr bezeichnend ist der Umstand, dass meist die Reduction einige Millimeter (4—8) unter der Oberfläche der Nährgelatine beginnt. Es scheint der Sauerstoff der Luft, welcher durch den, wenn auch sehr engen Stichcanal Zutritt hat, der Reduction hinderlich zu sein. Nach eingetretener Blaufärbung des Stichcanals, welche mit der Entwickelung der Mikroorganismen zunimmt, tritt häufig eine Blaufärbung der Nährgelatine auf, die von den reducirten Stellen des Stichcanals sich in der Nährgelatine gleichmässig ausbreitet. Aber auch in diesem Falle dringt die Blaufärbung nicht bis an die Oberfläche der Nährgelatine, sondern es bleibt selbst nach wochenlangem Cultiviren eine Schicht von 4—8 mm der Gelatine unverfärbt. Selbstverständlich gilt Obenerwähntes nur für Culturen, welche keine Verflüssigung des Nährbodens bedingen. Bekanntlich weisen die meisten Ptomaïne Reductionsvermögen auf, und somit ist die Blaufärbung der Gelatine durch die löslichen und von der Gelatine imbibirten Reductionsproducte bedingt.

Das Versetzen der Nährgelatine mit rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorid muss mit gewisser Vorsicht ausgeführt werden. Ausser der Beobachtung der Cautelen der Asepsis muss darauf Rücksicht genommen werden, dass bei Zusatz erwähnter Salze zu einer stark erwärmten Nährgelatine die Empfindlichkeit für Reductionsprocesse wesentlich erniedrigt wird. Wir haben es hier offenbar mit Bildung von Eisenalbuminaten zu thun, daher darf der Zusatz nach beendigter Sterilisation der Nährgelatine erst nach Abkühlung bis fast zum Erstarrungspunkte zugesetzt werden. Eine noch grössere Schwierigkeit bei oben erwähnten Versuchen bietet der Umstand, dass die Empfindlichkeit der Reaction nur in schwach saurem Medium zu erwarten ist; da aber einzelne Mikroorganismen ihre Lebensthätigkeit nur in schwach

alkalischen Medien entwickeln, so hatte ich meine Versuche für diese Fälle in folgender Weise geändert: Der schwach alkalische Nährboden wurde mit rothem Blutlaugensalz und Eisenchlorid versetzt, darauf die Mikroorganismen verimpft, und über das Auftreten oder Ausbleiben der Reduction überzeugte ich mich, nach Abschluss der Beobachtung, durch Zusatz von Salzsäure zu den Stichculturen. Wenn Reduction stattgefunden hatte, trat die Bildung von Berlinerblau nach Säurezusatz auf. In Fällen, wo ich mit Mikroorganismen experimentirte, die sich nur bei Bluttemperatur entwickelten, wie z. B. viele der Fäcesbacillen, und da bekanntlich die Koch'sche Nährgelatine bei solcher Temperatur schmilzt, so hatte ich die betreffende Nährgelatine von Koch mit gleichen Theilen einer 1procentigen Agaragargelatine versetzt. Diese Mischung, deren Schmelzpunkt weit über der Bluttemperatur liegt, wurde in oben beschriebener Weise mit den beiden Eisensalzen unter Beobachtung der erwähnten Vorsichtsmaassregel versetzt. Die Culturen wurden stets vor directem Lichte geschützt, um die Zersetzung des Ferricyankaliums zu vermeiden.

Zu den Versuchen sind die verschiedensten Mikroorganismen normaler und kranker Fäces, des Newawassers [1]), des St. Petersburger Wasserleitungswassers, ferner der Typhusbacillus, der Streptococcus pyogenes und der Bacillus der Cholera asiatica von Koch genommen. Die Culturen der Cholerabacillen waren durch Dr. Raptschewsky aus Spanien gebracht, und ich erhielt dieselben durch Prof. J. Afanassieff. Beiden genannten Collegen bringe ich meinen Dank zum Ausdruck. Die Kommabacillen, die Typhusbacillen, die Streptokokken, viele Mikroorganismen der Fäces, der Sputa, einige des Newawassers und des Wasserleitungswassers riefen ausgesprochene Reductionserscheinungen hervor, während einige Mikroorganismen, worunter auch der Bacillus subtilis, selbst bei wochenlanger Cultivirung keine Reduction aufwiesen. Auffallend war der Umstand, dass unter den die Röhrgelatine unter gewöhnlichen Bedingungen verflüssigenden Mikroorganismen gerade wenige Reduction aufwiesen.

Bei Gelegenheit der Untersuchung von Mikroorganismen, die in alkalischen Medien sich entwickeln (Cholerabacillus), machte ich die Beobachtung, dass nach Zusatz von Salzsäure zur entwickelten Stichcultur in der Eisenchlorid und rothes Blutlaugensalz haltenden Masse neben der Bildung von Berlinerblau ein rothes Pigment sich bildete. Dieses Pigment wird von Amylalkohol vollständig aufgenommen, bei Zusatz von Chlorkalklösung (in geringen Mengen) nimmt die Pigment-

[1]) A. Poehl, Chemische und bacteriologische Untersuchungen betreffend die Wasserversorgung St. Petersburgs. St. Petersburger Medicin. Wochenschrift 1884, No. 31—33.

bildung zu, und man erhält intensiv gefärbte Lösungen. Das Spectrum der Amylalkohollösung zeigt den rothen und orangen Theil bis D beleuchtet, während der übrige Theil des Spectrums verdunkelt ist, nur zwischen F und G erweist sich dasselbe weniger beschattet. Eine genauere spectroskopische Prüfung, um den Gang der Absorption für verschiedene Concentrationen zu bestimmen, wie ich solches für Farbenreactionen in Vorschlag gebracht [1]), beabsichtige ich noch auszuführen. In Chloroform ging das Pigment nicht über. Als Beleg dafür, dass die Rothfärbung nicht durch die Anwesenheit von geringen Mengen von Eisenchlorid bedingt ist, kann der Umstand dienen, dass bei Culturen derselben Bakterien, welche zur Controle in gewöhnlicher Nährgelatine gezogen wurden, gleichfalls nach Zusatz von Salzsäure eine Rothfärbung auftrat und zwar mit denselben Eigenschaften. (Es liefert nämlich Eisenchlorid mit der Acetyldiacetsäure eine ähnliche Rothfärbung.) Es ist sehr viel Wahrscheinlichkeit dafür vorhanden, dass wir es mit dem von Brieger [2]) in pathologischen Harnen gefundenen Skatolderivat zu thun haben, einem jener Spaltungsproducte, welches neben dem Indol bei der Zersetzung der Eiweisskörper sich bildet. Erwähntes Skatolderivat hat neuerdings auch Plosz [3]) und Krukenberg [4]) spectroskopisch untersucht, und für die von mir beobachtete Concentration stimmen die Spectra recht gut überein. Die Leichtlöslichkeit in Amylalkohol und die Einwirkung des activen Chlors sprechen zu Gunsten der Identität, dagegen spricht nur die Unlöslichkeit oder wenigstens geringe Löslichkeit in Chloroform. Es ist übrigens die Möglichkeit auch nicht ausgeschlossen, dass wir es mit dem Chromogen zu thun haben, welches bei der Trypsinverdauung der Eiweisskörper schon von Tiedemann und Gmelin beobachtet wurde, und welches nach Kühne [5]) auch bei den Choleradejectionen vorkommen soll und von Krukenberg [6]) eingehend beschrieben ist.

Ich hatte leider keine Gelegenheit, die Untersuchungen in Bezug auf Reductionsvermögen mit den Prior-Finkler'schen Mikroben der Cholera nostras anzustellen. Es wäre solches interessant, um den biologisch-chemischen Unterschied der Mikroben der Cholera nostras und derjenigen der Cholera asiatica festzustellen. Meiner Ueberzeugung nach muss der Unterschied gerade in der Ptomaïnbildung liegen. Als

---

[1]) A. Poehl, Anwendung optischer Hülfsmittel bei der gerichtl.-chem. Ermittlung von Pflanzengiften. St. Petersburg 1876.

[2]) Brieger, Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. IV, p. 414.

[3]) Plosz, Zeitschr. für physiol. Chemie 1884, p. 84—89.

[4]) Krukenberg, Zur Charakteristik einiger Farbenreactionen. Würzburg 1884, p. 17.

[5]) Kühne, Lehrbuch d. physiol. Chemie. Leipzig 1868, p. 151.

[6]) Krukenberg, l. c. p. 7—16.

Beleg für diese Behauptung kann ich Nachstehendes aufweisen: Schon vor 1½ Jahren hatte ich Gelegenheit, bei einem Falle von Cholera nostras (aus der Praxis von Prof. Eichwald) die Einwirkung der Prior-Finkler'schen Mikroorganismen auf Syntonin zu beobachten. Ich stellte damals den Versuch an, um eventuelle Ptomaïne, deren Bildung ich erwartete, zu untersuchen, und daher nahm ich ca. 500 g Syntonin in Arbeit. Meine Enttäuschung war nicht gering, als ich selbst nach 7 Tagen keine Ptomaïne finden konnte. Schon nach ca. 24 Stunden war fast die ganze Masse verflüssigt und zum grössten Theil peptonisirt, darauf trat allmählich die Bildung von Ptomopepton[1]) auf, aber Ptomaïne konnte ich nicht finden. Der Versuch wurde in einem Kolben ausgeführt unter Cautelen der Asepsis.

Der biologisch-chemische Unterschied zwischen den Mikroben der Cholera nostras und asiatica besteht, meiner Meinung nach, wesentlich darin, dass die Kommabacillen von Koch mehr sauerstoffbedürftig sind als diejenigen von Prior und Finkler. Als Beleg dafür können uns einerseits die Unterschiede in den Stichculturen dienen. Die Entwickelung der Kommabacillen von Koch geht offenbar bei Stichculturen nur dort in lebhafter Weise vor sich, wo der Sauerstoff der Luft seinen Zutritt hat; sie tragen also vollkommen den Charakter von aëroben Organismen. Die Stichculturen der Prior-Finkler'schen Bacillen dagegen entwickeln sich auf der ganzen Länge des Stichcanals gleichmässig.

Bei den Prior-Finkler'schen Stichculturen tritt schnelle Verflüssigung ein, und die sich bildende Flüssigkeit füllt den ganzen sich erweiternden Stichcanal; trotz solchem Abschluss des Sauerstoffs der Luft durch diese Flüssigkeit geht doch die Entwickelung rapid vor sich. Folglich ist man zu der Annahme berechtigt, dass die Mikroorganismen der Cholera nastras durchaus nicht das Sauerstoffbedürfniss der asiatischen Kommabacillen aufweisen. Ein anderer Beweis für das ausserordentliche Sauerstoffbedürfniss der Kommabacillen von Koch lässt sich ersehen aus dem bekannten Versuche von Schottelius, welcher gefunden hat, dass in einer Mischung von Choleradejectionen, mit der 10fachen Menge Fleischbouillon versetzt, nach 24 Stunden auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich ausschliesslich nur Kommabacillen finden. Er schlägt dieses Verfahren zur Herstellung von Reinculturen vor und als einfaches Mittel, die bacteriologische Diagnose auf Kommabacillen in Excrementen zu stellen. Da die Kommabacillen von Koch trotz ihres Sauerstoffbedürfnisses im Darme sich sehr lebhaft entwickeln, so müssen dieselben reducirende Erscheinungen in dem sie umgebenden Medium hervorrufen, und dieser Umstand muss meiner Meinung

[1]) A. Pohl, Diese Berichte XVI, 1155 und 1979.

nach die Bildung von Ptomaïnen involviren. Zudem weisen auch meine obenerwähnten Versuche durch die Bildung von Berlinerblau in den Stichculturen das Reductionsvermögen auf und somit auch die Möglichkeit der Ptomainbildung. Der Umstand, dass bei der Cholera asiatica Ptomaïne ohne Zweifel eine Rolle spielen, ist schon allein aus den pathologisch-anatomischen Befunden ersichtlich, welche zeigen, dass bei dieser Erkrankung nicht nur eine Infection, sondern auch eine Intoxication vorgeht. Zudem ist der Nachweis von Ptomaïnen durch die Untersuchungen von Klebs, Pouchet, Nicati und Rietsch in Choleradejectionen wie auch in frischen Choleraleichen geliefert, und es ergiebt sich, dass die physiologischen Versuche mit den gewonnenen Ptomaïnen an Thieren pathologische Erscheinungen hervorriefen, welche ziemlich übereinstimmende Krankheitserscheinungen boten und den Typus der Choleraerkrankung erkennen liessen.

In Anbetracht obenerwähnter Umstände kann ich nicht umhin, meine Meinung auszusprechen, dass wir unter den therapeutischen Mitteln bei der Cholera vor Allem eine grössere Aufmerksamkeit den Oxydationsmitteln zuwenden müssen. Erstens wäre zu berücksichtigen, dass die meisten Ptomaïne durch Oxydationsmittel zerstört werden, zweitens dürfte die Einführung der Oxydationsmittel in den Darmtractus die Ptomaïnbildung direct verringern. Die Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd, Hypermanganate u. s. w. müssen selbstverständlich in die Verdauungswege so eingeführt werden, dass sie im Dünndarm ihre Wirkungen äussern, was auf dem durch Unna in Vorschlag gebrachten Wege vermittelst der mit Keratin überzogenen Arzneiformen möglich ist.

Schliesslich glaube ich noch eine Beobachtung erwähnen zu müssen, trotzdem dieselbe nicht abgeschlossen ist. Gelegentlich der Verimpfung der asiatischen Chlolera in eine schwach alkalische Nährgelatine, welche rothes Blutlaugensalz und Eisenchlorid enthielt, erhielt ich Stichculturen, welche vollkommen den Charakter der Stichculturen von Cholera nostras zeigten. Die weitere Verimpfung dieser modificirten Organismen in gewöhnliche Nährgelatine einerseits und solche mit Eisensalzzusatz ergab Stichculturen, die sowohl in dem einen wie in dem andern Falle ausgesprochene Verflüssigung aufwiesen, und zwar wieder unter Beibehaltung des Typus der Cholera nostras mit dem Unterschiede nur, dass in dem Probircylinder, welcher die Eisensalze enthielt, die Verflüssigung schneller vor sich ging. Leider werde ich für einige Monate diese Beobachtungen an Kommabacillen nicht weiter verfolgen können, da andere dringende Arbeiten meine Zeit vollkommen in Anspruch nehmen.

Es wäre nämlich nöthig, sich die Gewissheit zu verschaffen, ob nicht im gegebenen Falle die angewandte Reincultur der Cholerabacillen eine Verunreinigung erlitten hat. Wenn dieser Umstand mit Ge-

wissheit ausgeschlossen ist, kann man hierin eine biologisch-chemische Veränderung der Kommabacillen erkennen. Die Annahme, dass die Einwirkungen des Nährmediums in gewissen Grenzen die biologischen Eigenschaften der Mikroorganismen beeinflusst, hat ja sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, und dieser Umstand gab mir die Veranlassung zur Veröffentlichung einer derartigen unabgeschlossenen Beobachtung, und es würde mich freuen, wenn ich durch diese Veröffentlichung zu Versuchen in dieser Richtung Veranlassung geben würde.

Weitere Prüfungen der Mikroorganismen in ihrer Einwirkung auf Leukanilin, Indophenol und ähnliche Reagentien, die zur Feststellung einer chemischen differentiellen Diagnose von Bacterien dienen können, habe ich in Arbeit.

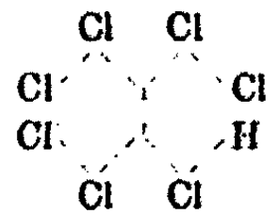
St. Petersburg, den 29. März 1886.

248. Ad. Claus und C. Wenzlik: Ueber β-Heptachlornaphtalin und β-Pentachlornaphtochinon.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie früher von Ad. Claus und H. v. d. Lippe angegeben ist[1]), entsteht aus dem Tetrachlor-α-naphtochinon durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Heptachlornaphtalin, welchem die Structur:



zukommt, und welches wir deshalb als β-Heptachlornaphtalin bezeichnen. Zur Darstellung wird 1 Gewichtstheil Tetrachlornaphtochinon mit 2 Gewichtstheilen Phosphorsuperchlorid im geschlossenen Rohre während 6—8 Stunden auf 250° C. erhitzt; das nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkali bleibende Product wird durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimiren ge-

[1]) Diese Berichte XVI, 1019.

reinigt und bildet dann farblose, kleine Krystallnädelchen, die bei 194° C. (uncorr.) [1]) schmelzen. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als die niedriger gechlorten Derivate des Naphtalins und destillirt schwerer mit Wasserdämpfen als diese. Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden v. d. Lippe	Wenzlik	Berechnet für $C_{10}HCl_7$
C	31.85	32.24	32.47 pCt.
H	0.58	0.33	0.27 »
Cl	67.52	66.89	67.25 »

Durch Oxydation können aus dem β-Heptachlornaphtalin zwei Pentachlornaphtochinone entstehen, je nachdem die Chinonbildung an der vierfach gechlorten oder an der dreifach gechlorten Seite des Naphtalinkernes erfolgt; im ersteren Falle wird dann durch weitere Oxydation eine Trichlorphtalsäure, im letzteren Falle die Tetrachlorphtalsäure entstehen müssen. Der Versuch hat ergeben, dass der letztere Fall eintritt und die Oxydation zum Chinon, analog wie bei dem Pentachlornaphtalin, an der weniger gechlorten Seite des Naphtalinkernes vor sich geht.

Für die Darstellung des Pentachlornaphtochinons eignet sich am besten Salpetersäure als Oxydationsmittel und zwar so, dass 1 Gewichtstheil Heptachlornaphtalin mit etwa dem 12fachen Gewichte concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.5 im geschlossenen Rohre 5—6 Stunden lang im lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt wird. Nach dem Erkalten der Röhren findet sich in denselben eine gelbe, krystallinische Ausscheidung, die sich auf Zusatz von Wasser zu der concentrirten Salpetersäurelösung noch beträchtlich vermehrt. Diese Ausscheidung ist ein Gemenge von unverändert gebliebenem Heptachlornaphtalin mit den gebildeten Oxydationsproducten Pentachlornaphtochinon und Tetrachlorphtalsäure. Wenn man die Einwirkung der Salpetersäure länger, als oben angegeben, fortsetzt, oder wenn man sie bei höherer Temperatur als 100° C. verlaufen lässt, dann kann man allerdings erreichen, dass alles Heptachlornaphtalin der Oxydation anheimfällt, aber die Ausbeute an Pentachlornaphtochinon wird dadurch nicht etwa eine grössere; im Gegentheil, je länger oder je höher man erhitzt, um so geringer wird sie, und nach einer Reihe von Versuchen ist sie bei Einhaltung der oben gegebenen Versuchsbedingungen die günstigste. Aus dem erhaltenen Gemenge kann man zunächst die Tetrachlorphtalsäure durch Behan-

[1]) Die frühere Angabe Schmelzpunkt 154° C. bezog sich auf ein noch nicht ganz reines Präparat.

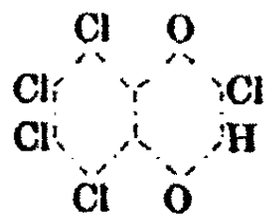
deln mit Wasser[1]), dem wenig Alkohol zugesetzt ist, ausziehen, während die beiden anderen Verbindungen in diesem Lösungsmittel so gut wie unlöslich sind. Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren erhält man die Säure leicht rein vom Schmelzpunkt 250° C. (uncorr.). Das so erhaltene Präparat ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_2Cl_4O_4$
C	31.39	31.58 pCt.
H	0.68	0.66 »
Cl	46.85	46.71 »

Die Trennung des unveränderten Heptachlornaphtalins vom Pentachlornaphtochinon gelingt am besten durch Auskochen des Gemenges mit 90procentigem Alkohol; dabei löst sich das erstere ziemlich leicht auf, während das Chinon in diesem Lösungsmittel sehr schwer löslich ist.

Das β-Pentachlornaphtochinon krystallisirt aus Chloroform, in dem es sich gut auflöst, in goldgelben, glänzenden Krystallblättchen; es sublimirt in langen, glänzenden Nadeln. Beide Formen schmelzen constant bei 217° C. (uncorr.).

Man erhält dieses Chinon aus dem Heptachlornaphtalin auch durch Oxydation mit Chromsäure, doch waren die Ausbeuten, die wir bei allen unseren Versuchen mit diesem Oxydationsmittel erhielten, immer sehr geringe, und zwar einfach aus dem Grunde, weil das Chinon durch Chromsäure sehr leicht zu Tetrachlorphtalsäure oxydirt wird. Diese Ueberführung des Pentachlornaphtochinons in Tetrachlorphtalsäure, die übrigens auch durch Erhitzen mit Salpetersäure glatt bewirkt wird, ist für die Auffassung des neuen Chinons maassgebend, es kann ihm nur die Structur:

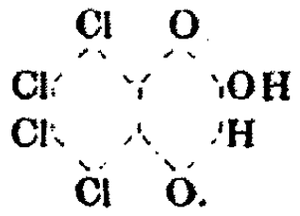


zugeschrieben werden, und da demnach das einzige noch vorhandene Wasserstoffatom in β-Stellung steht, so bezeichnen wir die Verbindung als β-Pentachlornaphtochinon. Die Analysen führten zu den folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}HCl_5O_2$
C	36.25	36.30 pCt.
H	0.71	0.30 »
Cl	53.62	53.70 »

[1]) Begreiflicherweise kann man die Säure nicht durch alkalische Lösungsmittel aufnehmen, da dadurch das Pentachlornaphtochinon verändert wird.

Das β-Pentachlornaphtochinon lässt bei der Einwirkung von basischen Körpern eins seiner Chloratome leicht austauschen, und derartige Umsetzungen geben sich, wie bei den meisten gechlorten Derivaten des α-Naphtochinons, sofort durch Auftreten einer intensiven rothen Färbung zu erkennen. Unter der Einwirkung gelöster Metalloxyde entstehen dabei die Salze des Tetrachloroxynaphtochinons, $C_{10}H_2Cl_4O_3$, dem, da es durch Oxydationsmittel, wie das Pentachlornaphtochinon in Tetrachlorphtalsäure übergeführt wird, die allerdings auch a priori zu erwartende Constitution entsprechend der folgenden Formel zukommt:



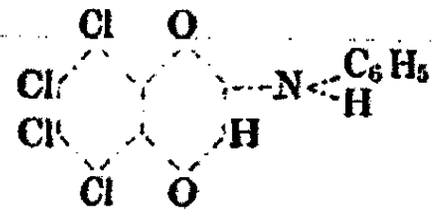
Zur Darstellung dieser Tetrachlornaphtalinsäure löst man das Pentachlornaphtalin in alkoholischer Natron- oder Kalilauge und dampft die intensiv dunkelrothe Lösung zur Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade ein; den Rückstand nimmt man in Wasser auf und erhält nun auf Zusatz von Säure das Oxychinon als röthlichgelben Niederschlag. Allein das so erhaltene Präparat ist nicht rein, sondern ist durch einen rothen, harzigen Farbstoff verunreinigt, der durch Umkrystallisiren oder Sublimiren nur unter grossen Verlusten und schwierig zu entfernen ist. Leicht lässt sich diese Verunreinigung jedoch dadurch wegschaffen, dass man die wässerige Lösung des Natronsalzes mit etwas Alaunlösung versetzt und einige Zeit stehen lässt. Es bildet sich dann bald eine braune Ausscheidung, und wenn man nun die davon abfiltrirte Lösung mit concentrirter Salzsäure fällt, so erhält man einen rein gelben Niederschlag. Diesen Niederschlag wäscht man mit kaltem Wasser so lange aus, bis das ablaufende Waschwasser sich schwach röthlich färbt; während die Verbindung in Salze enthaltendem Wasser unlöslich ist, löst sie sich in reinem Wasser auch schon in der Kälte mit rother Farbe auf, und man braucht nun das Präparat nur einmal zu sublimiren, um das reine Oxychinon zu erhalten. Es bildet so rein gelbe Krystallnadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 265° C. (uncorr.) besitzen. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_2Cl_4O_3$
C	38.42	38.46 pCt.
H	1.30	0.64 »
Cl	45.31	45.01 »

Von den Salzen des Tetrachloroxynaphtochinons sind die mit alkalischer Base in Wasser leicht löslich. Mit Silber-, Kupfer-, Blei- u. s. w. -Salzlösungen geben sie rothe, voluminöse Niederschläge, die

nach dem Trocknen braune Pulver bilden. Eine Metallbestimmung des Silbersalzes liess finden: 25.68 pCt. Silber, während die Formel $Ag.C_{10}HCl_4O_2$ 25.77 pCt. Silber verlangt.

Durch Einwirkung von Anilin in kochender, alkoholischer Lösung wird leicht das entsprechende Tetrachlornaphtochinonanilid,



gebildet. Aus Alkohol oder Eisessig krystallisirt bildet es prachtvoll glänzende, dunkelrothe Krystallblättchen, welche bei 240° C. (*uncorr.*) schmelzen.

Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid wird das Pentachlornaphtochinon sowohl wie das Tetrachloroxynaphtochinon in Perchlornaphtalin übergeführt, doch ist dazu ein etwa 6stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf eine Temperatur von 250° C. nöthig. Das durch Waschen mit Wasser, Auskochen mit Kalilauge und Sublimiren gereinigte Präparat wurde in farblosen Krystallnadeln erhalten, welche den Schmelzpunkt 203° C. (uncorr.) zeigten.

Freiburg i./Br., April 1886.

---

249. L. Rügheimer: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich gezeigt, dass die Bildung von Abkömmlingen des Chinolins bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Malonanilidsäure und deren Homologen im Wesentlichen darauf zurückzuführen ist, dass sich zunächst aus diesen Säuren Imidchloride bilden, welche, entsprechend der Umwandlung von Phenylisocrotonsäure in α-Naphtol[2]), durch die weitere Einwirkung der Chloride des Phosphors in halogenhaltige, in γ-Stellung hydroxylirte Chinoline, resp. deren Umsetzungsproducte mit Phosphorpentachlorid übergehen.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2975.

[2]) Fittig und Erdmann, diese Berichte XVI, 43.

Ein Blick auf die Formeln der Malonanilidsäure und der Hippursäure zeigt nun, dass die beiden Säuren isomer sind und dass die Isomerie darauf zurückzuführen ist, dass die Gruppen CO und NH ihre Plätze vertauscht haben.

$$\text{Malonanilidsäure} = C_6H_5NHCOCH_2COOH,$$
$$\text{Hippursäure} = C_6H_5CONHCH_2COOH.$$

Wie die Malonanilidsäure durch Phosphorpentachlorid in eine Säure $C_6H_5N{=}CClCH_2COOH$ übergeht, welche weiter zu einem Abkömmling des Chinolins condensirt wird, so sollte Hippursäure unter dem Einfluss desselben Körpers in ein Imidchlorid

$$C_6H_5CCl{=}NCH_2COOH$$

umgewandelt werden, welches, ganz ähnlich constituirt wie dasjenige aus Malonanilidsäure, voraussichtlich auch einer analogen Condensation unter Eingreifen der Seitenkette in den Benzolkern fähig war. Dabei musste sich offenbar ein Körper bilden, der als Abkömmling des vor Kurzem von Hoogewerff und van Dorp[1]) entdeckten Isochinolins aufzufassen war.

Nun hat bereits Schwanert vor längerer Zeit die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäure studirt[2]) und gefunden, dass wenn man 1 Mol. Hippursäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid destillirt, man im Destillat neben Phosphoroxychlorid und Benzoylchlorid zwei Körper von den Formeln C_9H_6ClNO und $C_9H_5Cl_2NO$ findet, deren Constitution, abgesehen davon, dass er sie beide als Chlorsubstitutionsproducte eines und desselben Körpers C_9H_7NO betrachtet, er unentschieden lässt. In Folge der grossen Beständigkeit der genannten Verbindungen gegen die Einwirkung der verschiedensten Agentien konnte er keine Zersetzungsproducte erhalten, welche einen Rückschluss auf die Constitution zuliessen.

Nach den obigen Auseinandersetzungen würden die Schwanertschen Körper als γ-Oxychlorisochinolin und γ-Oxydichlorisochinolin aufzufassen sein. Ich suchte diese Auffassung durch deren Ueberführung in Isochinolin zu stützen. Eine so bewirkte Synthese des Isochinolins hatte sehr an Interesse gewonnen, nachdem die schönen Untersuchungen von Hoogewerff und van Dorp über diesen Körper gezeigt haben, wie nahe derselbe in seinen Eigenschaften dem Chinolin steht, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass das Isochinolin auch eine dem Chinolin ähnliche Rolle in der Chemie der Alkaloïde spielt. Meine Untersuchungen in der bezeichneten Richtung sind bereits vor geraumer Zeit begonnen, aber bis heute noch nicht zu einem hinreichend

[1]) Diese Berichte XVIII, 384.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 112, 59.

befriedigenden Abschluss gelangt. Da jedoch zur Erreichung eines solchen voraussichtlich noch längere Zeit nöthig sein wird, habe ich mich dennoch entschlossen, wenigstens über einige der von mir angestellten Versuche kurz zu berichten, um ungestört auf dem in Angriff genommenen Gebiete weiter arbeiten zu können.

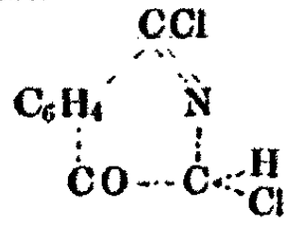
Ich habe mein Augenmerk zunächst auf das Auffinden einer Methode gerichtet, welche gestattet, die erwähnten Schwanert'schen Körper oder doch einen derselben in befriedigender Ausbeute zu erhalten. Das Verfahren von Schwanert — Destillation von je 10 g Hippursäure mit 28 g Phosphorpentachlorid und Fractioniren des Destillats — lieferte verhältnissmässig nur sehr geringe Mengen. Ich habe eine sehr grosse Anzahl von Versuchen angestellt, die Methode zu verbessern und bin schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben:

Je 10 g trockner Hippursäure werden in einer mit Thermometer versehenen Retorte mit 35 g Phosphorpentachlorid gemischt und hierauf noch 20 g Phosphoroxychlorid zugegeben. Man leitet die Reaction durch Erwärmen ein und führt sie unter nach und nach etwas gesteigerter Temperatur zu Ende. Die Masse färbt sich gewöhnlich nach kurzer Zeit röthlich, nimmt jedoch, nachdem die Salzsäure vollständig entwichen, eine hell weingelbe Farbe an. Man unterwirft das Product hierauf der Destillation und wechselt die Vorlage, sobald das Thermometer etwa 130° zeigt und destillirt nun, so lange noch etwas übergeht. In der Retorte bleibt eine stark aufgeblähte kohlige Masse zurück. Das über 130° Uebergegangene wird zur Zersetzung des Benzoylchlorids und der noch beigemengten Chloride des Phosphors mit einer Lösung von kohlensaurem Natron eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Das zurückbleibende Oel erstarrt nach dem Abkühlen krystallinisch. Man filtrirt die Krystalle ab und kann durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren noch eine kleine Menge desselben Körpers erhalten. Die Krystalle wurden, nachdem sie durch Liegen auf Fliesspapier und Abpressen von anhaftendem Oel möglichst befreit worden waren, über Schwefelsäure getrocknet und ohne weitere Reinigung verarbeitet.

Die Ausbeute ist auch nach diesem Verfahren ziemlich gering und schwankte zwischen 5 und 13 pCt. der angewandten Menge Hippursäure. Gerade die schwierige Beschaffbarkeit hinreichender Mengen des Ausgangsmaterials erschwerte die Untersuchung in hohem Grade.

Seinen Eigenschaften nach ist der nach obigem Verfahren erhaltene Körper die Verbindung $C_9H_5Cl_2NO$ oder doch im Wesentlichen diese Verbindung. Nach Schwanert schmilzt der Körper C_9H_6ClNO zwischen 40 und 50° und ist in Aether sehr schwer löslich, während der Körper $C_9H_5Cl_2NO$ in Aether leicht löslich ist. Das vom mir erhaltene Product schmolz höher und war in Aether leicht und vollständig löslich.

Da die Schwanert'schen Körper in Alkalien unlöslich sind, so kann, wenn man sie als Abkömmlinge des Isochinolins betrachtet, der Sauerstoff in ihnen nicht in Form von Hydroxyl wie in den entsprechenden Körpern der Chinolinreihe[1]) vorhanden sein, sondern muss in ketonartiger Bindung angenommen werden, so dass dem Körper $C_9H_5Cl_2NO$ die Constitution

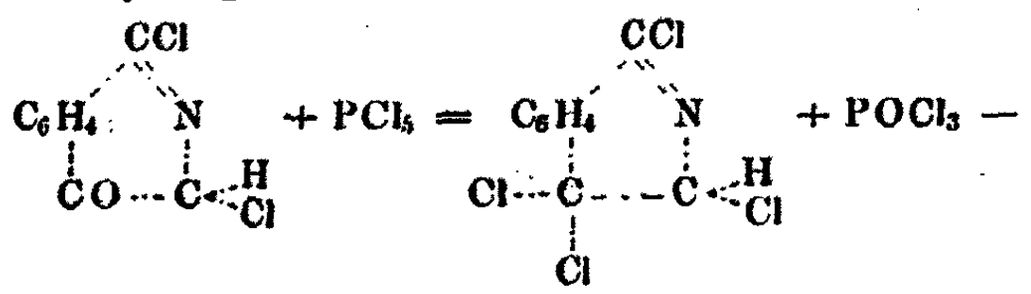


zukommen würde.

Der Körper $C_9H_5Cl_2NO$ wurde in Phosphoroxychloridlösung mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid in zugeschmolzenen Röhren drei Stunden auf 160—170° erhitzt. Die Röhren öffneten sich ohne Druck. Trägt man die Masse in mit Eis gekühltes Wasser ein, so bleibt, wenn sich die Chloride des Phosphors zersetzt haben, ein fast farbloser, krystallinischer Körper zurück. Derselbe wurde abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Er krystallisirt in blättrigen Krystallen, welche bei 133—134.5° (uncorr.) schmelzen. Der Körper erwies sich als stickstoffhaltig und seine quantitative Analyse zeigt, dass ihm die Formel $C_9H_5NCl_6$ zukommt.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für $C_9H_5Cl_6N$
C	32.05	31.95	—	31.82 pCt.
H	1.51	1.60	—	1.47 »
Cl	—	—	62.66	62.58 »

Der Körper ist bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, verbreitet jedoch beim Erhitzen auf dem Wasserbade einen eigenthümlichen, süsslichen Geruch. Er verflüchtigt sich bereits unterhalb des Schmelzpunktes in erheblicher Menge. Unter Zugrundelegung der oben angenommenen Constitution für die Schwanert'schen Körper ist der in Rede stehende als Dichlorisochinolintetrachlorid aufzufassen. Die Bildung desselben wird verständlich, wenn man bedenkt, dass durch Ersatz des Sauerstoffs im Dichlor-γ-oxyisochinolin durch zwei Chlor ohne Wasserstoffabspaltung ein Dichlorisochinolindichlorid entstehen kann —



[1]) Vergl. diese Berichte XVIII, 2983.

welches dann unter Lösung einer doppelten Bindung noch zwei Chloratome addirt.

Den halogenhaltigen Körper suchte ich durch in Eisessig gelösten Jodwasserstoff zu reduciren und zwar erhitzte ich ihn mit solchem in grossem Ueberschuss sechs Stunden auf 200°. Das Product wurde in Wasser eingetragen, mit schwefliger Säure entfärbt und mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt. Dabei trat unverkennbar der Geruch nach Chinolin auf. Bei der Destillation mit den Wasserdämpfen ging sodann ein Oel über, welches zuweilen bei längerem Stehen bei Winterkälte erstarrte. Den Destillaten wurde der Körper durch Aether entzogen, die ätherische Lösung öfter mit Wasser gewaschen, sodann mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und über der Salzsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Die vom Unlöslichen durch Filtration getrennte salzsaure Lösung enthielt eine Base, welche ein in röthlichgelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz lieferte. Es war in kaltem Wasser schwer, in heissem, angesäuertem leichter löslich. Beim Kochen mit reinem Wasser zersetzte es sich unter Abscheidung eines chinolinartig riechenden Oeles. Die Base war mit den Wasserdämpfen leicht flüchtig, wurde beim Erhitzen mit verdünnter Chromsäurelösung nur wenig angegriffen und lieferte ein in gelben Nadeln krystallisirendes Chromat, ein in kleinen Tafeln und Säulen krystallisirendes Sulfat. Das Pikrat war sehr schwer löslich und krystallisirte in kleinen Nädelchen.

So weit stimmen die Eigenschaften des von mir erhaltenen Körpers vollständig mit denen des Isochinolins überein[1]) und ich würde nicht anstehen, den Körper für Isochinolin zu erklären, wenn nicht das pikrinsaure Salz einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt gezeigt haben würde, als ihn Hoogewerff und van Dorp für das Pikrat des Isochinolins angeben. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt nach den genannten Herren bei 222—223°, während der von mir erhaltene Körper bei 186—190° schmolz, nachdem er bereits vorher etwas zusammengesintert war. Allerdings war es mir bei der kleinen Menge, welche mir von dem Körper zur Verfügung stand, nicht möglich, denselben vollständig zu reinigen. Möglicherweise können kleine Mengen von Verunreinigungen den Schmelzpunkt des Isochinolinpikrats bedeutend herabdrücken.

Die Ausbeute, welche man von der fraglichen Base bei der Reduction erhält, ist so gering, dass es mir bis jetzt nicht möglich war, hinreichendes Material für die Analyse zu beschaffen. Aenderungen

---

[1]) Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XVIII, Referate, S. 384; Journ. chem. Soc. 1886, abstracts, S. 78. Die Originalabhandlung stand mir leider nicht zu Gebote.

in der Temperatur bei der Reduction mit Jodwasserstoff führten eher zu einem schlechteren als zu einem besseren Resultat.

Jedenfalls bedürfen die oben entwickelten Ansichten über den Verlauf der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hippursäure noch einer gründlicheren Prüfung. Sollten sich dieselben als richtig erweisen, so gedenke ich die damit angezeigte Methode zur Herstellung von Abkömmlingen des Isochinolins weiter auszubilden. Andererseits liegt es dann auch nahe, zu versuchen, durch Condensation zwischen aromatischen Aldehyden und Amidoessigsäure und deren Homologen zu chlorfreien Derivaten des Isochinolins zu gelangen.

Kiel, den 30. April 1886.

250. F. Herrmann: Berichtigung.

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten XIX, 703 ist ein Versuch beschrieben, durch welchen bewiesen werden sollte, dass entgegen der Angabe Baeyer's der Dioxyterephtalsäureester durch Kochen mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung nicht in den Succinylobernsteinsäureester übergeführt werden könne. Bezüglich der eingehaltenen Versuchsbedingungen ist die ausgesprochene Behauptung richtig. Allein der aus diesem Versuche im Hinblick auf früher unter ähnlichen Bedingungen gemachte Erfahrungen gezogene Schluss ist ein irrthümlicher. Die von Baeyer behauptete Möglichkeit der Ueberführung des Dioxyterephtalsäureesters in den Succinylobernsteinsäureester durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung ist thatsächlich erwiesen, wie durch spätere Versuche, bei denen Zinkstaub in grossem Ueberschuss zur Verwendung kam, bestätigt werden konnte.

Würzburg, den 27. April 1886.

251. M. T. Lecco: Ueber die Nachweisung des Quecksilbers und des Sublimats bei toxicologischer Untersuchung organischer Substanzen.

(Eingegangen am 8. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der toxicologischen Untersuchung werden bekanntlich neben organischen und anorganischen giftigen Verbindungen, welche besondere Gruppen bilden, die flüchtigen Gifte, wie Phosphor, Blausäure, flüchtige Alkaloïde, Anilin, Ammoniak, Nitrobenzol, flüchtige Säure u. s. w. für sich untersucht.

Gelegentlich der Untersuchung einer verdächtigen Speise, fand ich, indem ich dieselbe auf flüchtige Gifte untersuchte, dass sich bei der Destillation eine dunkel gefärbte Substanz verflüchtigte, welche als feinste Blättchen auf der Oberfläche des farblosen und klaren Destillats schwamm. Obgleich die Menge dieser Substanz unbedeutend war, so interessirte es mich doch, dieselbe zu erkennen und bei näherer Untersuchung ergab sich, dass sie nichts anders war als metallisches Quecksilber. Die erwähnte dunkel gefärbte Substanz, beim längeren Verweilen auf dem Filter, verwandelte sich in kleine metallische Kügelchen, welche sich in Salpetersäure leicht lösten und durch die gewöhnliche Quecksilberreactionen, durch Behandlung mit metallischem Kupfer, Schwefelwasserstoff, Jodkalium und Stannochlorid, überzeugte ich mich dass jene Substanz, welche mit Wasserdämpfen aus der untersuchten Speise überdestillirt war, wirklich Quecksilber war.

Wenn es auch bekannt ist, dass Quecksilber mit Wasserdämpfen in unbedeutenden Mengen destillirt, so berücksichtigte man doch bisher bei der toxicologischen Untersuchung flüchtiger Gifte die erwähnte Eigenschaft des Quecksilbers zu wenig.

Da man gewöhnlich die verdächtigen Untersuchungsobjecte, von denen man im Voraus nicht weiss, welches Gift sie enthalten, vor allem auf flüchtige Gifte untersucht, so ist die Flüchtigkeit des Quecksilbers mit Wasserdämpfen von Wichtigkeit auch deshalb, weil man dem erwähnten Metall sofort beim Beginn der toxicologischen Untersuchung begegnen kann. —

Bei quantitativer Bestimmung des Quecksilbers, durch Ausfällen mit Stannochlorid, scheidet sich bekanntlich das Metall in sehr fein vertheiltem Zustand aus, was das Sammeln und Auswaschen oft sehr erschwert. Erst nach längerer Zeit sammelt sich das Quecksilber in Kügelchen an. Das Zusammenfliessen des Quecksilbers scheint die zwischenliegende Flüssigkeit zu verhindern, denn es gelingt in kürzester Zeit, durch Abdampfen, die kleinste Menge des fein ausgeschiedenen Quecksilbers in Metallkügelchen zu verwandeln. Das Quecksilber wurde aus der Lösung in einer Abdampfschale mit Stannochlorid aus-

gefällt und, nach dem Absetzen, so weit es ohne Verlust geht, die Flüssigkeit abgegossen und der Rest auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene erhitzt; beim Umrühren lässt sich auf diese Weise sofort die geringste Menge Quecksilber in Metallkügelchen sammeln, die sich dann viel leichter vollkommen auswaschen lassen. —

Es war mir interessant, zu erfahren, in welcher Verbindungsform das Quecksilber mit der Speise vermischt gewesen war, besonders ob etwa als Sublimat. Durch Extraction mit Aether versuchte ich aus der Speise das Sublimat zu isoliren; in dem gewonnenen Extract war es aber unmöglich, auch nur Spuren des erwähnten Giftes zu entdecken. Bekanntlich verändern sich lösliche Quecksilberverbindungen leicht durch den Einfluss organischer Materien, deshalb ist es auch sehr schwierig, das Sublimat in organischen Gemengen zu constatiren. Durch specielle Versuche fand ich aber, dass unter gewissen Verhältnissen die vollkommene Zersetzung des Sublimats erst nach einiger Zeit erfolgt. Die Speise, welche ich untersuchte, war eine Mischung aus Fischen und Sauerkraut. Eine gleiche Mischung der reinen unvergifteten Speise habe ich mit einer kleinen Menge Sublimats vermischt und noch nach 15 Tagen konnte ich dasselbe mittelst Alkohol und Aether aus der Speise isoliren.. Nach 6 Wochen aber war kein Sublimat mehr in der Speise zu finden.

Bei der Destillation dieser Speise, welche ich mit Sublimat absichtlich vermischt habe, erfolgte dagegen die Reduction des Sublimats momentan und das reducirte Quecksilber, welches in feinstem Zustand in der Masse vertheilt war, destillirte merklich mit Wasserdämpfen über.

Das Sublimat muss also aus den organischen Gemengen, in welchen es gesucht wird, sobald als möglich isolirt werden, damit es sich nicht beim längeren Stehen oder beim Erhitzen durch die Wirkung organischer Stoffe zerstört. —

Die Speise, welche ich untersuchte, und in welcher ich ausser Quecksilber noch Arsen gefunden habe, wurde etwa sechs Wochen nach der vermutheten Vergiftung untersucht.

Die Extraction des Sublimats aus einem organischen Gemenge mittelst Alkohol oder Aether, muss bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt werden; in dem gewonnenen Extract kann man sehr leicht auf bekannte Weise Sublimat nachweisen.

Belgrad. Kgl. serbisches Staatslaboratorium.

252. E. Schulze und E. Steiger: Ueber einen neuen stickstoffhaltigen Bestandtheil der Keimlinge von Lupinus luteus.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn man die Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge mit Wasser extrahirt, dem Extract Gerbsäure und Bleizucker zufügt, das Filtrat von den so erhaltenen Niederschlägen mit Schwefelsäure ansäuert und, nach nochmaliger Filtration, mit Phosphorwolframsäure versetzt, so erhält man einen sehr starken weissen Niederschlag. Zersetzt man denselben, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in der Kälte durch Kalkmilch, befreit die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Kalk, neutralisirt sie sodann mit Salpetersäure und verdunstet sie fast bis zur Syrupsconsistenz, so krystallisirt aus derselben das salpetersaure Salz einer Base, welcher wir den Namen Arginin beilegen wollen. Die Abscheidung dieses Salzes ist eine so reichliche, dass die Flüssigkeit schliesslich zum Krystallbrei wird.

Die genannte Base lässt sich auch durch Quecksilbersalze ausfällen. Versetzt man den aus den Cotyledonen dargestellten wässrigen Extract mit Bleiessig, beseitigt den so erhaltenen Niederschlag durch Filtration und fügt dem alkalisch reagirenden Filtrat eine Mercurinitratlösung zu, so erhält man einen sehr starken Niederschlag. Zerlegt man denselben durch Schwefelwasserstoff, neutralisirt die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak und dunstet sie auf ein geringes Volumen ein, so krystallisirt zunächst Asparagin in beträchtlicher Menge aus; aus der Mutterlauge scheidet sich, bei weiterm Verdunsten derselben, salpetersaures Arginin ab, natürlich noch verunreinigt durch Asparagin. Von letzterem lässt es sich ohne grosse Mühe trennen, da es in heissem verdünnten Weingeist leicht löslich ist. Dieser Weg zur Gewinnung der genannten Substanz ist jedoch weniger bequem und liefert eine weniger gute Ausbeute als der zuerst beschriebene.[1])

Das salpetersaure Arginin krystallisirt aus Wasser in sehr feinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln; getrocknet bildet es eine kreideweisse Masse. Es löst sich ziemlich leicht in kaltem, leicht in heissem Wasser. Versetzt man die Lösung mit Mercurinitrat oder Sublimat und fügt dann etwas Alkali zu, so entsteht ein starker, weisser Nieder-

---

[1]) Die Ausbeute lässt sich erhöhen, indem man zum Filtrat vom Mercurinitratniederschlag noch etwas von dem genannten Reagenz und etwas Natriumcarbonat zusetzt und auch den so erhaltenen Niederschlag verarbeitet.

schlag[1]); nach Zusatz von Pikrinsäure scheidet sich aus der Lösung bei längerem Stehen eine gelbe krystallinische Verbindung aus. Erhitzt man die wässrige Lösung mit Kupferoxydhydrat, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten in schönen, dunkelblauen Prismen eine Substanz krystallisirt, die man als eine Verbindung der Base mit Kupfernitrat betrachten kann. Dieselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser.

Die Analyse des salpetersauren Salzes, für welche zwei in verschiedener Weise dargestellte und sorgfältig gereinigte Präparate verwendet wurden[2]), lieferte Zahlen, welche der Formel $C_6H_{14}N_4O_2$, $HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, entsprechen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	29.27	29.36	29.42	—	—	pCt.
H	6.50	6.88	7.16	—	—	»
N	28.45	—	—	28.25	28.23	»
O	35.78	—	—	—	—	»

Bei 100° verlor das lufttrockene Salz 3.33 pCt. an Gewicht (die obige Formel verlangt 3.63 pCt. Krystallwasser).

Den Salpetersäuregehalt des beschriebenen Salzes suchten wir nach der Schlösing-Tiemann'schen Methode zu bestimmen; die Ergebnisse blieben aber hinter der von der obigen Formel geforderten Zahl (= 25.6 pCt.) um mehr als 1 pCt. zurück. Allerdings erhielten wir nach jener Methode auch für reinen Salpeter etwas zu niedrige Zahlen; das Deficit war aber in diesem Falle ein viel geringeres. Bei Anwendung der Methode auf das salpetersaure Arginin muss demnach wohl noch eine besondere Fehlerquelle vorhanden gewesen sein. Dem genannten Salz eine andere Formel zu geben, verbieten schon die Resultate, welche bei der Analyse des später beschriebenen salzsauren Argining erhalten wurden. Auch lässt sich nicht annehmen, dass jenes Salz noch unrein gewesen sei; denn zwei in verschiedener Weise dargestellte und sorgfältig gereinigte Präparate desselben gaben bei der Analyse übereinstimmende Zahlen.

Die oben beschriebene Kupferverbindung besass, nachdem sie bei 100° getrocknet worden war, einen der Formel $2(C_6H_{14}N_4O_2)$,

---

[1]) Mercurinitrat bringt jedoch auch ohne Zusatz von Alkali eine (langsam sich ausscheidende) Fällung hervor.

[2]) Bei der Darstellung des einen dieser Präparate wurde die Base in der oben beschriebenen Weise durch Phosphorwolframsäure, bei der Darstellung des zweiten Präparats durch Mercurinitrat aus dem Cotyledonenextract ausgefällt. In beiden Fällen wurde das salpetersaure Salz zur Reinigung in die oben beschriebene Kupferverbindung übergeführt, letztere eine Zeit lang mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt.

$Cu(NO_3)_2$ entsprechenden Kupfergehalt (berechnet 11.84, gefunden 11.90 und 11.91 pCt.). Das lufttrockene Salz enthielt 3 Moleküle Krystallwasser (berechnet 9.16, gefunden 9.37—9.54 pCt. Wasser).

Die wässrige Lösung des salpetersauren Salzes giebt mit Phosphorwolframsäure einen weissen Niederschlag, welcher in kochendem Wasser löslich ist. Zerlegt man denselben in der Kälte durch Kalkmilch und befreit die von den unlöslichen Kalkverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit durch Oxalsäure vom überschüssigen Kalk, so bleibt eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, eine Lösung der freien Base, übrig. Beim Eindampfen im Wasserbade lieferte dieselbe einen Syrup, welcher beim Stehen nach und nach Krystalle absetzte. Die Base hatte aber, wie die Untersuchung zeigte, während der Darstellung Kohlensäure angezogen.

Neutralisirt man die in der beschriebenen Weise dargestellte Lösung der freien Base mit Salzsäure und verdunstet sie sodann zur Krystallisation, so erhält man das salzsaure Arginin in grossen, luftbeständigen Krystallen. Dieselben enthalten kein Krystallwasser. Die Analyse ergab Zahlen, welche der Formel $C_6H_{14}N_4O_2$, HCl entsprechen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	34.20	34.01	—	—	—	—	pCt.
H	7.13	7.67	—	—	—	—	»
N	26.60	—	26.70	26.77	—	—	»
O	15.21	—	—	—	—	—	»
Cl	16.86	—	—	—	16.80	16.71	»

Auch die Lösung des salzsauren Salzes löst Kupferoxydhydrat; beim Verdunsten liefert die Flüssigkeit eine krystallinische, leicht lösliche Kupferverbindung.

Aus den bei Analyse der Salze erhaltenen Resultaten leitet sich für die freie Base die Formel $C_6H_{14}N_4O_2$ ab, welche 41.38 pCt. Kohlenstoff, 8.05 pCt. Wasserstoff, 32.18 pCt. Stickstoff und 18.39 pCt. Sauerstoff verlangt.

Das Arginin ist in den Lupinenkeimlingen in beträchtlicher Menge enthalten. Genauere Quantitätsermittelungen uns vorbehaltend, wollen wir hier nur anführen, dass bei Verarbeitung der lufttrocknen Cotyledonen von 2- bis 3wöchentlichen Keimlingen die Ausbeute an salpetersaurem Salz 3—4 pCt. des Rohmaterials betrug. Mit weiterer Untersuchung des chemischen Verhaltens der Base und mit Prüfung der Frage, ob sie auch in anderen Keimpflanzen sich findet, sind wir beschäftigt. Mit einem schon bekannten Körper haben wir sie bis jetzt nicht zu identificiren vermocht. In einigen Punkten zeigt sie Aehnlichkeit mit dem Kreatinin. Bekanntlich ist auch das letztere

leicht löslich in Wasser, reagirt alkalisch, wird gefällt durch Phosphorwolframsäure, sowie durch Quecksilbersalze und giebt krystallinische Verbindungen mit manchen Metallsalzen.

Eine ausführlichere Publication über das Arginin soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie erfolgen.

Zürich. Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

253. Clifford Richardson und C. A. Crampton: Vorläufige Mittheilung über die Zusammensetzung des Weizenkeimes und über die Anwesenheit von einer neuen Zuckerart und von Allantoin.

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

Vor einiger Zeit [1]) hat der Eine von uns während einer Untersuchung der Producte in der Walzmüllerei des Weizens unter anderen Merkwürdigkeiten den hohen Procentgehalt von Zucker im Weizenkeimling, welcher in dem obigen Process ausgeschieden wird, bemerkt, sowie den Umstand, dass nach der Extraction desselben mit 80procentigem Alkohol der so erhaltene Zucker nach der Inversion mit Säure nicht linksdrehend ist. Unter der Voraussetzung, dass dieser Zucker vielleicht Raffinose sein könnte, und mit der Absicht, das Oel und die stickstoffhaltigen Bestandtheile näher zu studiren, wurden die Keimlinge einer ausgedehnteren Untersuchung unterworfen.

Die bis jetzt erhaltenen Resultate scheinen von genügendem Interesse zu sein, um ihnen hier eine vorläufige Mittheilung zu gewähren.

Das Oel, welches sich leicht durch Lösungsmittel ausziehen lässt, ist schnelltrocknend und würde wahrscheinlich in den Gewerben Anwendung finden können, wenn die Keime in genügender Menge zu erhalten wären, um die fabrikmässige Darstellung des Oeles, sowie die fernere Verwendung derselben profitabel zu machen.

Die Zuckerarten, welche nach der Extraction des Oeles sich sehr leicht durch heissen Alkohol ausziehen lassen, belaufen sich etwa auf 15—18 pCt. des Keimes. Sie bestehen hauptsächlich aus Rohrzucker,

[1]) Bull. No. 4. U. S. Dept. Agriculture, Division of Chemistry s. 47.

80—90 pCt., zusammen mit einer Zuckerart von hohem rechtsdrehendem Vermögen, die vor der Inversion nicht reducirend wirkt und nicht gährungsfähig ist, obgleich sie augenscheinlich durch Invertose der Hefe in einen reducirenden Zucker verwandelt wird. Er konnte bis jetzt nur in einem amorphen Zustande erhalten werden, und seine Eigenschaften stimmen auf keinen anderen bekannten Zucker. Die Beimengung dieser Zuckerart mit dem Rohrzucker gab bei der Inversion Resultate, die uns veranlassten, die Anwesenheit von Raffinose zu vermuthen. Es konnte zwar bei der Untersuchung keine Spur des letzteren Zuckers gefunden werden; indessen zeigten mehrere Versuche mit dem Keime die constante Anwesenheit des rechtsdrehenden nicht gährungsfähigen Saccharoids.

Die interessanteste Beobachtung wurde bezüglich der stickstoffhaltigen Bestandtheile gemacht; es stellte sich nämlich die Gegenwart von Allantoin heraus, welches bis jetzt nur ein Mal als pflanzlicher Bestandtheil gefunden worden ist, und welches hier als die einzige bestimmte, nicht eiweisshaltige, stickstoffhaltige Substanz in ungekeimten Cerealiensamen erkannt worden ist. Die Gegenwart desselben ist von hohem physiologischem Interesse.

Die Menge, die gefunden wurde, ist gering und beträgt weniger als ½ pCt. der Keime. Vermittelst salpetersauren Quecksilbers lässt es sich mit Leichtigkeit ausscheiden und durch Umkrystallisiren in charakteristischen Krystallen erhalten, welche die Zusammensetzung und alle Reactionen des aus dem Thierreiche entstammenden Allantoins zeigen.

Auch andere Bestandtheile der Keime sind von Interesse, z. B. ein wachsartiges, nicht verseifbares Fett, welches nur wenig in Petroleumäther löslich ist, sowie mehrere Eiweissstoffe von verschiedener Löslichkeit.

Nach einem genaueren Studium dieser Substanzen, sowie der Maiskeimlinge werden wir Näheres über diesen Gegenstand an anderem Orte mittheilen.

Washington, den 20. April 1886.

254. Ad. Claus und P. Mieleke: α-Naphtoldisulfonsäure und α-Naphtoltrisulfonsäure.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach den Untersuchungen von R. Schultze [1]) entsteht ein Gemenge von Di- und Trisulfonsäure des α-Naphtols, wenn man letzteres in das fünffache Gewicht rauchender Schwefelsäure (mit etwa 20 pCt. Anhydridgehalt) in kleinen Portionen unter tüchtigem Umschütteln und Abkühlen einträgt, und dann etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Eintragen der Reactionsmasse in Wasser — was jedoch unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung geschehen muss, da die gebildeten Sulfonsäuren beim Erhitzen ihrer wässrigen Lösungen leicht wieder zerfallen — Alles in Lösung geht. — Die beiden Säuren, deren Salze — sie bilden basische, neutrale und saucre — nächstens ausführlicher beschrieben werden sollen, lassen sich durch die Kalisalze mittelst deren verschiedener Löslichkeit trennen; besser gelingt jedoch die Trennung in Form der Chloride, die man leicht erhält, indem man das getrocknete Gemisch der rohen Kalisalze mit etwa dem doppelten Gewicht Phosphorpentachlorid 2 Stunden lang im offenen Kolben am Rückflusskühler auf 150° C. erhitzt und die erhaltene Reactionsmasse in der üblichen Weise mit Aether und Wasser behandelt — das α-Naphtoldisulfonchlorid löst sich in Aether leicht auf, während das Chlorid der Trisulfonsäure in Aether nur sehr wenig löslich ist und daher zum grössten Theil als gelbe, körnige Masse ausgeschieden bleibt.

Das α-Naphtoldisulfonchlorid bildet einen hell rothbraun gefärbten Syrup, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden kann; auch das Amid bildet eine teigige, nicht erstarrende Masse, die sich zur Analyse nicht eignet.

Das α-Naphtoltrisulfonchlorid, in der oben beschriebenen Weise erhalten und durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt, bildet kleine, glänzende, farblose Krystallblättchen, die sich in Chloroform, Benzol und Eisessig leicht, in Aether dagegen schwer lösen und in Alkohol fast unlöslich sind. — Es ist nicht unzersetzt schmelzbar.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1883. — In ähnlicher Weise wird in dem D. R.-P. 10785 (Diese Berichte XIII, 1894) die Gewinnung einer α-Naphtoltrisulfonsäure angegeben, welche zur Darstellung des Naphtolgelbs dient. Diese Säure ist später von Lauterbach (Diese Berichte XIV, 2028) erwähnt, aber noch nicht näher beschrieben.

Die Analysen (R. Schultze) hatten folgende Zahlenergebnisse:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{10}H_4OH.(SO_2Cl)_3$
C	26.45	27.29	27.27	27.30 pCt.
H	1.09	1.15	1.20	1.14 »
S	21.21	21.13	21.45	21.84 »
Cl	24.73	24.72	24.44	24.24 »

Zur Bestimmung der Stellen, an welche die Sulfongruppen bei Bildung der beiden Säuren in das α-Naphtol eingetreten sind, wurde die Phosphorpentachloridreaction in Anwendung gebracht, und obwohl die früheren, in dieser Richtung angestellten Versuche des Herrn R. Schultze (l. c. p. 26 ff.) nicht zu dem gewünschten Resultate geführt, vielmehr ergeben hatten, dass sich mit der gesteigerten Anzahl der umzusetzenden Sulfongruppen auch die Schwierigkeiten, einen glatten Verlauf der Reaction zu erzielen, steigern, so haben wir doch die Untersuchungen wieder aufgenommen.

Um das α-Naphtoldisulfonchlorid in das entsprechende Trichlornaphtalin überzuführen, sind 3 Moleküle Phosphorsuperchlorid erforderlich. Nach unseren Erfahrungen erreicht man die beste, aber immerhin noch recht mangelhafte Ausbeute, wenn man die berechneten Mengen im geschlossenen Gefäss einige Stunden auf 170—180° C. erhitzt. Unterhalb dieser Temperatur tritt kaum Umsetzung ein — bei etwas weiter gesteigerter Temperatur aber bilden sich fast nur schwarze, harzige Massen, deren Bildung freilich auch bei der angegebenen Temperatur immer reichlich stattfindet, und aus denen kein krystallinisches Product gewonnen werden kann. — Zur Isolirung des Trichlornaphtalins wird die Reactionsmasse in Wasser gegossen, das Ausgeschiedene mit Alkalilauge behandelt und dann mit Wasserdampf destillirt. Die so erhaltene weisse, krystallinische Masse wurde zunächst aus Alkohol umkrystallisirt und dann noch durch Sublimation gereinigt. Sie bildet farblose Nadeln, in Chloroform, Aether und heissem Alkohol leicht löslich, die bei 82° C. (uncorr.) schmelzen und offenbar mit dem von Faust und Saame[1]) aus dem α-Chlornaphtalintetrachlorid durch Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge erhaltenen Trichlornaphtalin, für das sie den Schmelzpunkt 81° C. angeben, identisch sind. Mit dem kürzlich von mir und Kuyrim[2]) beschriebenen Trichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 90° C., welches wir aus der α-Naphtol-β-sulfonsäure dargestellt, und für welches wir die Stellung α_1-β_1-β_2 nachgewiesen haben, scheint mir dieses Trichlornaphtalin jetzt jedoch nicht identisch zu sein, viel-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 71.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2924.

mehr glaube ich aus den Sulfonirungsvorgängen des α-Naphtols – soweit wir sie bis heute kennen — den Schluss ziehen zu sollen, da… ihm die Structur: α_1-α_2-β zukommt. Immerhin muss jedoch die de… nitive Entscheidung hierüber noch den weiteren Versuchen, die ic… eben in meinem Institut ausführen lasse, vorbehalten bleiben. — Ei… mit dem Präparate ausgeführte Chlorbestimmung führte zu folgende… Resultate:

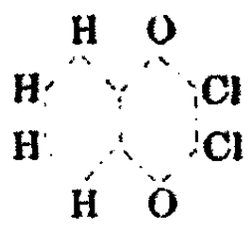
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5Cl_3$
Cl	45.58	46.00 pCt.

Zur Darstellung des Tetrachlornaphtalins aus dem α-Naphto… trisulfonchlorid wird das letztere mit etwas weniger als dem doppelte… Gewicht Phosphorpentachlorid (1 Molekül : 4 Moleküle = 44 : 83), i… geschlossenen Röhren etwa 1½ Stunde auf 210—220° C. erhitzt, dan… wird die Temperatur bis auf 250° C. gesteigert und, nachdem s… etwa 1 Stunde lang auf diesem Punkte erhalten war, allmälich wiede… bis 200° C. erniedrigt, und dann erst nach Verlauf einer weitere… Stunde das Erhitzen eingestellt. — Das Reactionsproduct wird m… Wasserdampf destillirt, sodann zur Entfernung des gebildeten Trichlor… naphtols mit Alkali gekocht und nun durch wiederholtes Umkry… stallisiren aus Alkohol und mehrfaches fractionirtes Sublimire… gereinigt. So erhält man ein in farblosen, federartig gruppirten Nadel… krystallisirtes Präparat, dessen Schmelzpunkt constant 140° C. (uncorr… ist. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, wird e… von heissem Alkohol, von Aether, Chloroform, Eisessig u. s. w. leich… gelöst, und krystallisirt am besten aus einem Gemenge von Tolu… und Alkohol in langen, dünnen, farblosen Nadeln. — Die Analyse… führten zu folgenden Ergebnissen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Cl_4$
C	44.83	45.11 pCt.
H	2.0	1.51 »
Cl	53.93	53.38 »

Zur Feststellung der Constitution dieses Tetrachlornaphtalins schien der geeignetste Weg die Oxydation zu Chinon. In der Tha… gelingt es, sowohl durch Chromsäure in Eisessiglösung, wie durch… concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht 1.5 durch Erhitzen im ge… schlossenen Rohr auf 110° C.) wenigstens theilweise das Tetra… chlorid in Chinon überzuführen. Allerdings muss man sich dabei… bescheiden, einen grossen Theil des Chlorids unverändert zu lassen… denn sobald man die Oxydation über einen bestimmten Punkt weite… treibt, dann wirft sie sich auf das gebildete Chinon, und anstatt… der gehofften besseren Ausbeute wird dieselbe im Gegentheil ein… schlechtere. Man erhält also stets durch beide Oxydationsmittel… beim Ausfällen der Reactionsflüssigkeiten mit Wasser ein Gemenge…

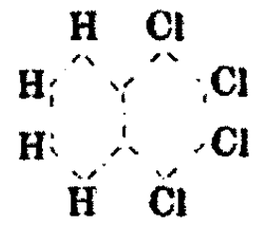
von Tetrachlornaphtalin mit dem gebildeten Chinon, dessen Trennung allerdings mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Ein Lösungsmittel wenigstens, das diesen Zweck zu erreichen gestattete, haben wir nicht finden können, und erst durch mehrfach wiederholtes, fractionirtes Sublimiren ist es uns gelungen, das Chinon rein in einheitlichen, gelben Nadeln, die sich vollständig in Natronlauge lösen, zu erhalten. Durch seinen Schmelzpunkt — 189° C. (uncorr.) — wie durch seine übrigen Eigenschaften charakterisirt sich dasselbe sofort scharf als das bekannte α-Dichlor-α-naphtochinon der Constitution:



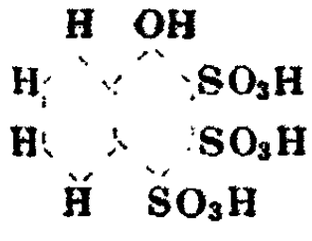
Eine Analyse des, wie gesagt, nur sehr schwierig ganz rein zu erhaltenen Chinons wurde unterlassen; dagegen haben wir das charakteristische Anilinderivat und ebenso das Oxyderivat, die beide aus dem ursprünglich gewonnenen Rohproduct leicht rein erhalten werden können, dargestellt und das erstere analysirt. — Auf die bekannte Weise (vergl. Diese Berichte XVIII, 2929) wurde das Chloroxynaphtochinon in den schönen, gelben, bei 215° C. schmelzenden Nadeln, das Dichlornaphtochinonanilid in den prachtvollen, violettrothen Krystallen mit dem Schmelzpunkt 203° C. (uncorr.) erhalten, und das letztere Präparat führte zu folgenden analytischen Resultaten:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4ClO_2 . NC_6H_5$
C	67.43	67.72 pCt.
H	4.12	3.52 »
Cl	12.70	12.52 »

Danach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das von uns erhaltene, bei 140° C. schmelzende Tetrachlornaphtalin der Formel des einseitig chlorirten Naphtalins:



entspricht, und dass der α-Naphtoltrisulfonsäure die folgende Structurformel:



zuzuerkennen ist, sodass also im Gegensatz zum β-Naphtol beim α-Naphtol die Sulfonirung an derselben Seite des Naphtalinkernes bis zur Substitution aller daselbst vorhandenen Wasserstoffatome verläuft [1]).

Als bemerkenswerth sei noch erwähnt, dass wir in den Oxydationsflüssigkeiten des Tetrachlornaphtalins, in denen man als Product der weiteren Oxydation des α-Dichlornaphtochinons nur Phtalsäure erwarten sollte, stets gechlorte Phtalsäuren fanden, und dass auch bei der Oxydation des reinen Tetrachlornaphtalins mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1.15) durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200—210° C. stets chlorhaltige Säuren, resp. Säuregemische erhalten wurden. — Es beweist diese Thatsache, dass bei der Oxydation des einseitig vierfachgechlorten Naphtalins nicht nur, oder nicht unter allen Umständen nur die gechlorte Seite angegriffen wird, und da ich auch bei einigen anderen Naptalinderivaten zu einem ähnlichen Schluss, dass die Oxydation nicht immer in dem gleichen Sinne vor sich geht, geführt worden bin, so beabsichtige ich, dem Studium der Oxydationen der verschiedensten Naphtalinderivate, wie sie unter verschiedenen Bedingungen verlaufen, näher zu treten, und dabei wird sich dann auch die Frage entscheiden, ob das von uns oben beschriebene Tetrachlornaphtalin mit dem sogenannten δ-Tetrachlornaphtalin identisch ist, für welches von Atterberg und Widmann [2]) der Schmelzpunkt zu 141° C. angegeben ist.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass beim Erhitzen von α-Naphtoltrisulfonchlorid mit überschüssigem Phosphorpentachlorid — 7—8 Moleküle des letzteren auf 1 Molekül des ersteren — Perchlornaphtalin, $C_{10}Cl_8$, erhalten wird. — Bei dieser Reaction, zu deren Vollendung ein mehrstündiges Erhitzen der die Ingredientien enthaltenden, geschlossenen Röhren auf 250° C. nöthig ist, wird ein Product erhalten, aus dem sich beim Behandeln mit Wasser neben dem Octochlornaphtalin Schwefel abscheidet und schweflige Säure entwickelt. Offenbar sind also bei der Umsetzung intermediär Chlorschwefelverbindungen entstanden, so dass wohl der Vorgang in den folgenden Gleichungen seine Interpretation finden dürfte:

I. $C_{10}H_4 . OH . (SO_2Cl)_3 + 7 . PCl_5 = C_{10}H_4Cl_4 + 3 . SCl_4 + 7 . POCl_3 + HCl,$

II. $3 . C_{10}H_4Cl_4 + 8 . SCl_4 = 3 . C_{10}Cl_8 + 4 . S_2Cl_2 + 12 . HCl.$

Das Schwefelchlorür (S_2Cl_2) wird dann beim Zusammenkommen mit Wasser nach folgendem Schema zersetzt:

$$2(S_2Cl_2) + 2 . H_2O = SO_2 + 3 . S + 4HCl.$$

---

[1]) Auf die widersprechenden Schlussfolgerungen Lauterbach's (Diese Berichte XIV, 2030) werde ich bei späterer Gelegenheit zurückkommen.

[2]) Diese Berichte X, 1842.

Das Perchlornaphtalin, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform, aus Alkohol und aus Aether gereinigt, wurde in feinen, farblosen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 202° C. (uncorr.) erhalten und ergab bei den Analysen (R. Schultze) folgende Resultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}Cl_8$
C	29.67	—	29.70 pCt.
Cl	69.46	69.59	70.29 »

Freiburg i./B., Mai 1886.

255. Ad. Claus und R. Hoch: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtalsäureanhydrid.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der jetzt wohl allgemein anerkannten Auffassung des Chlorides der Phtalsäure als der unsymmetrischen Verbindung der Formel: $C_6H_4<^{CO}_{CCl_2}>O$, ist zu erwarten, dass dieses Chlorid auch aus dem Phtalsäureanhydrid durch Phosphorpentachlorid erhalten werden kann. Das ist in der That auch der Fall; doch ist Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 170° C. nöthig, um die Umsetzung einzuleiten, und 12—14 stundenlanges Erhitzen auf diese Temperatur, um eine vollständige Umsetzung zu erzielen. Die Ausbeute an reinem, bei 269—270° C. constant siedendem Phtalylchlorür ist bei Verarbeitung gleicher Moleküle (mit einem kleinen Ueberschuss von Pentachlorid) eine sehr gute: sie betrug bei unsern Versuchen nie weniger, als das Gewicht des in die Reaction eingeführten Anhydrids. — Wendet man den kleinen Ueberschuss von Pentachlorid nicht an, so enthält das auch bei 269—270° C. constant siedende Product regelmässig kleine Mengen Phtalsäureanhydrid, die nur durch ein- bis zweitägiges Stehen bei niederer Temperatur durch Auskrystallisiren zu entfernen sind. Nach deren Entfernung lässt das Chlorür, ohne in seinen Eigenschaften irgendwie verändert zu erscheinen, bei der Analyse stimmende Resultate[1]) finden. — Beim Oeffnen der Reactions-

[1]) Es wurden aus dem direct erhaltenen Chlorür bei der Chlorbestimmung immer nur 33.7—34 pCt. Chlor erhalten, während 35 pCt. Chlor für die reine Verbindung verlangt werden.

röhren tritt stets, auch wenn jede Spur von Feuchtigkeit von vorneherein ausgeschlossen war, die Entwickelung von etwas salzsaurem Gas auf, und dieses rührt in der That von einer in geringem Grad stets eintretenden Nebenreaction, durch welche in einem kleinen Theil des Phtalsäurederivates Wasserstoff gegen Chlor ausgetauscht wird, her. Aus der beim Fractioniren des Rohproductes zwischen 240—260° C. siedenden Fraction erhält man nämlich durch Zersetzen mit Wasser und Ausziehen der wässrigen Flüssigkeit mit Aether eine chlorhaltige Säure oder ein Gemenge mehrerer derartiger Säuren, welche bis jetzt noch nicht näher untersucht sind. Diese Nebenreaction nimmt an Ausdehnung zu, bei je höherer Temperatur über 170° C. man die Umsetzung gleicher Moleküle Pentachlorid und Anhydrid verlaufen lässt, sonst würde man die letztere — da das Phtalylchlorür für sich, ohne wesentliche Veränderung zu erleiden, im geschlossenen Rohr auf 300° C. erhitzt werden kann — durch Erhitzen auf 200—250° viel schneller erzielen können.

Ein zweites Molekül Pentachlorid wirkt auf das Phtalylchlorür, wie schon v. Gerichten [1]) festgestellt hat, erst beim Erhitzen über 200° C. ein. Nach der von Gerichten gegebenen Vorschrift, 50 Stunden auf 210—220° C. zu erhitzen, wird jedoch eine vollständige Umsetzung bei weitem nicht erreicht — denn beim Erhitzen auf 225—230° C. waren dazu 70 Stunden nöthig; jedoch kann man nach unseren Erfahrungen die Reaction dreist bei einer bis auf 245° C. gesteigerten Temperatur, ohne wesentlich andere Producte zu erhalten, verlaufen lassen. Sie ist dann in 14—15 Stunden beendet, und noch rascher geht bei dieser gesteigerten Temperatur die Umsetzung vor sich, wenn man direct die 2 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid in einer Operation zur Einwirkung bringt, indem hier offenbar der durch die grössere Menge des gebildeten Phosphoroxychlorids erzeugte Druck beschleunigend wirkt. — In keinem Fall aber, mag man arbeiten bei welcher Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen man will, ist der Verlauf der Reaction ein ganz glatter derart, dass nur Phtalyltetrachlorid gebildet würde; vielmehr erhält man stets ein Gemenge von Phtalylchlorür und Tetrachlorid und daneben niedriger siedende Producte — um so mehr, je höher die Temperatur gesteigert war —, die offenbar einer tiefergehenden, resp. in anderem Sinne verlaufenden Einwirkung, bei welcher mehr als 1 Molekül Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalylchlorür verbraucht wird, ihre Entstehung verdanken.

Das, eine völlig klare, hellgelbe Flüssigkeit bildende Reactionsproduct fängt gegen 90° C. (etwas Phosphortrichlorid) an zu sieden;

[1]) Diese Berichte XIII, 419.

nachdem dann die Phosphorverbindungen abdestillirt sind, steigt der Siedepunkt direct auf 240° C., und während von da bis 265° C. unter gleichmässigem Steigen des Thermometers die erwähnten Nebenproducte mit wenig der Phtalylverbindungen übergehen, siedet bei gut verlaufener Umsetzung das Hauptproduct von 268—271° C. — Dieses ist ein Gemisch der beiden Phtalylchloride, und zwar nach den Chlorbestimmungen (gefunden 44.8 pCt. Chlor) etwa gleichen Theilen, aus dem sich jedoch durch fractionirte Destillation im wesentlichen keine weitere Trennung erreichen lässt. Bei dahin abzielenden, in grösserem Maassstab ausgeführten Versuchen ergaben die Chlorbestimmungen der einzelnen Fractionen folgende Resultate:

Fraction 266—268° C. = 43.2 pCt. Chlor,
Fraction 268° C. = 43.75 pCt. Chlor,
Fraction 269—271° C. = 45.1 pCt. Chlor,
Fraction 271° C. = 46.2 pCt. Chlor,
Fraction 271—274° C. = 47.4 pCt. Chlor.

Dem gegenüber berechnen sich:

	für $C_6H_4 : C_2Cl_2O_2$	für $C_6H_4 . C_2Cl_4O$
Cl	35.0	55.0 pCt.
C	47.2	37.2 »
H	1.97	1.5 »

Verbrennungen der bei 271° C. aufgefangenen Fractionen liessen finden:

	I.	II.
C	39.8	39.9 pCt.
H	1.8	1.63 »

Durch Erwärmen mit Wasser — schneller, wenn etwas Alkohol zugesetzt ist — wird die bei 268—271° C. aufgefangene Fraction allmählich gelöst, und zwar enthält die Lösung ausser Salzsäure fast reine Phtalsäure, der nur Spuren von gechlorten Benzoësäuren (s. w. u.) anhängen.

Das Phtalyltetrachlorid aus seinem Gemisch mit Dichlorür in krystallisirter Form rein ausgeschieden zu erhalten, gelingt nicht immer. Am besten scheint es unsern bisher gemachten Beobachtungen nach zu gelingen, wenn man von dem möglichst bei 225—235° C. aus 1 Molekül Anhydrid und 2 Molekülen Pentachlorid erhaltenen Umsetzungsproduct die oberhalb 260° C. siedende Fraction in Ligroïn auflöst und diese Lösung bei niederer Temperatur an nicht trockner Luft stehen lässt. Nach einiger Zeit scheidet sich Phtalsäureanhydrid, das in Ligroïn schwer löslich ist, aus, und später, wohl wenn alles oder das meiste Dichlorür in Anhydrid übergegangen ist, scheiden sich die grossen, prismatischen, oft auch

mehr plattenförmigen Krystalle des Tetrachlorids meist vollkommen rein und farblos ab. Sie schmelzen, wie v. Gerichten schon angegeben hat, bei 88° C. (uncorr.) und sieden gegen 274° C. In nicht ganz luftdicht schliessenden Gefässen verlieren sie ihren Glanz und ihre Durchsichtigkeit und überziehen sich mit einer porcellanartig aussehenden Schicht; es rührt dies daher, dass durch hinzutretende Feuchtigkeit oberflächlich eine Umsetzung zu Phtalsäureanhydrid bewirkt wird. Beim Behandeln der trübgewordenen Krystalle mit kaltem Ligroïn bleibt das Anhydrid ungelöst zurück, und beim Eindunsten der Lösung krystallisirt das leichtlösliche Tetrachlorid wieder vollkommen rein heraus. Das Tetrachlorid wird durch Wasser nicht so leicht zersetzt, wie das Dichlorür; schneller erfolgt die Umsetzung beim Erwärmen mit Alkohol-haltigem Wasser. Die mit unserm Präparat ausgeführte Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	54.83	55.04 pCt.

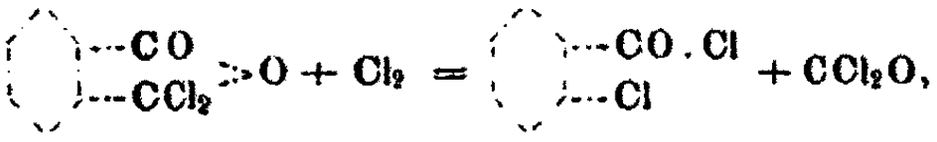
Die Krystalle der bei 47° C. schmelzenden isomeren Verbindung, deren Siedepunkt nach Gerichten (l. c. 420) bei 262° C. liegt, haben wir bei unseren Versuchen keinmal beobachten können.

Die oben erwähnten, niedriger (240—260° C.) siedenden Producte sind Chloride, welche beim Zersetzen mit Wasser oder Alkalien neben Phtalsäure gechlorte Benzoësäuren liefern. Offenbar muss bei ihrer Bildung eins der Carboxylkohlenstoffatome der Phtalsäure abgespalten werden, und in der That lässt sich bei allen den oben beschriebenen Versuchen nachweisen, dass Phosgengas je nach Umständen in grösserer oder geringerer Menge — die Menge hängt von der Steigerung der Versuchstemperatur ab — gebildet wird. Aus den Producten der oben beschriebenen Versuche, für welche stets nur 1 Molekül Pentachlorid auf 1 Molekül Dichlorür, oder 2 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül Anhydrid zur Anwendung gebracht wurde, ist es uns gelungen, reine Orthochlorbenzoësäure darzustellen. Von der bei der Zersetzung der Fractionen 240—260° C. mit Wasser gleichzeitig entstandenen Phtalsäure wurde sie durch wiederholtes Auflösen in Aether und Ausschütteln mit Wasser befreit. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhielten wir dann farblose, bei 135° C. (uncorr.) schmelzende Nädelchen, deren Analysen folgende Ergebnisse hatten:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_5ClO_2$
C	53.35	53.7 pCt.
H	3.3	3.1 »
Cl	23.0	22.75 »

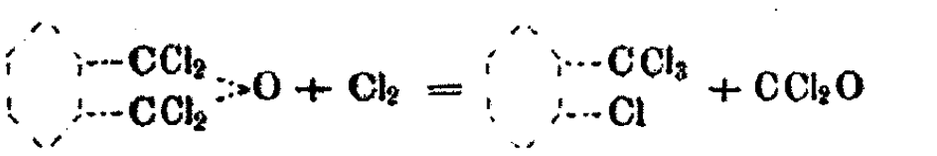
Ob diese Chlorbenzoësäure ihre Entstehung aus bei der Reaction entstandenem Chlorbenzoylchlorid oder Chlorbenzotrichlorid

herleitet, haben wir experimentell nicht weiter verfolgt. Ersteres würde aus dem Dichlorür nach folgendem Schema:



I. $C_6H_4(CO)(CCl_2)O + Cl_2 = C_6H_4(CO.Cl)(Cl) + CCl_2O$,

letzteres dagegen aus dem Tetrachlorid in folgender Weise:



II. $C_6H_4(CCl_2)(CCl_2)O + Cl_2 = C_6H_4(CCl_3)(Cl) + CCl_2O$

sich ableiten. In beiden Fällen muss in gleicher Weise mit frei werdendem Chlor gerechnet werden, und dass dieses in der That durch Dissociation eines Theiles Phosphorpentachlorid der Reaction geboten wird, ist durch den Nachweis von Phosphortrichlorid unter den Reactionsproducten ausser Zweifel gestellt. Der Siedepunkt des Orthochlorbenzotrichlorids liegt bei 260° C., und wenn es demnach auch sehr wahrscheinlich ist, dass diese Verbindung wirklich unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gebildet wird, so ist damit doch für die Entscheidung zwischen den beiden oben gegebenen Umsetzungsgleichungen eigentlich Nichts gewonnen, da das Chlorbenzotrichlorid sehr wohl auch erst in secundärer Reaction aus dem nach Gleichung I gebildeten Chlorbenzoylchlorid durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehend gedacht werden kann.

Lässt man 3 Moleküle Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid, oder — was das nämliche ist — 2 Moleküle des ersteren auf 1 Molekül Phtalylchlorür einwirken, so vollzieht sich die Reaction beim Erhitzen der geschlossenen Gefässe auf 280 bis 290° C. in etwa 10 Stunden. In qualitativer Hinsicht ist das Ergebniss dasselbe wie in den zuerst beschriebenen Versuchen, in quantitativer Beziehung dagegen ist der Unterschied ein wesentlicher. Einmal ist der in den erkalteten Röhren sich geltend machende Druck, der von gebildetem Phosgen bewirkt wird, ein viel grösserer, sowie die Menge des unter 100° C. übergehenden Phosphortrichlorids eine entsprechend vermehrte, und andererseits bildet unter diesen Umständen nicht mehr das von etwa 265—272° C. siedende Gemenge von Phtalyldichlorür und Tetrachlorid das Hauptproduct, sondern in vorwiegender Menge erhält man bei der fractionirten Destillation der Reactionsmasse die von 240—260° C. siedende Fraction. Diese giebt aber — und das ist der einzige bemerkenswerthe qualitative Unterschied den ersten Versuchen gegenüber — bei der Zersetzung mit Wasser, oder besser mit verdünnter Natronlauge, nicht mehr nur Monochlorbenzoësäure,

sondern ein Gemenge derselben mit Dichlorbenzoësäuren. Der Schmelzpunkt dieses Gemenges, das wir bis jetzt noch nicht — auch nicht durch fractionirte Krystallisation des Barytsalzes — zu trennen vermochten, liegt bei 128° C. (uncorr.) und die mit demselben ausgeführten Analysen stimmen recht genau auf ein Gemisch von 3 Molekülen Monochlorbenzoësäure mit 1 Molekül Dichlorbenzoësäure.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	51.1	50.6	50.7	50.9 pCt.
H	3.6	3.2	3.1	2.8 »
Cl	26.7	26.5	—	26.9 »

Auch die Barytbestimmung des aus dem Säuregemisch einheitlich dargestellten Barytsalzes stimmt genau mit dieser Annahme überein.

	Gefunden	Berechnet
Ba	29.42	29.2 pCt.

Die Erwartung, dass bei Anwendung von mehr als 3 Molekülen Pentachlorid auf 1 Molekül Anhydrid nur Dichlorbenzoësäure, oder gar höher gechlorte Benzoësäuren erhalten würden, hat sich nicht bestätigt; 4 und 5 Moleküle Pentachlorid und 1 Molekül Anhydrid — wir haben es, um während der Reaction den Druck durch das gebildete Phosphoroxychlorid zu vermindern, vorgezogen, bei unseren späteren Versuchen statt dessen 3 und 4 Moleküle Pentachlorid mit 1 Molekül Phtalylchlorür in Reaction zu bringen — setzen sich bei 12stündigem Erhitzen auf 280—290° C. vollständig um, so dass alles Phosphorpentachlorid verändert, nämlich theils zu Trichlorid reducirt, theils zu Oxychlorid umgewandelt ist. In diesem Fall erhält man beim Destilliren der Reactionsmasse nach dem Entweichen bedeutender Mengen von Phosgengas eine ziemlich reichliche Fraction, welche schon von etwa 70° C. an zu sieden beginnt. Diese enthält Perchlormethan, das durch vorsichtiges Eintragen der zuerst überdestillirten Flüssigkeitsmengen in Eiswasser von den Chlorphosphorverbindungen getrennt und in Substanz isolirt, aber auch mit gleicher Sicherheit durch die Carbylaminreaction mit den kleinsten Mengen der unter 100° C. übergehenden Fractionen nachgewiesen werden konnte[1]). Bei weiterer Destillation der Reactionsproducte gingen schon beträchtliche Mengen von etwa 170° C. an unter langsamem Steigen der Temperatur über, und die bis etwa 252° C. überdestillirte Flüssigkeit bildete entschieden die Hauptmenge der Pro-

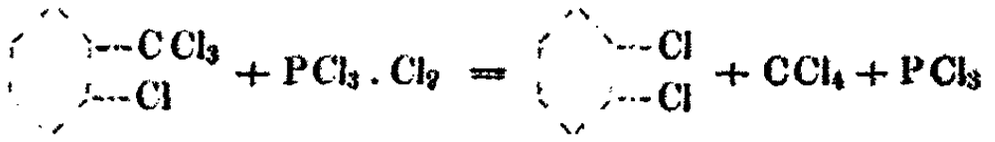
[1]) Beiläufig sei erwähnt, dass auch in den Versuchen, bei welchen 3 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid zur Wirkung kamen, unter Umständen Spuren von Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen werden konnten.

ducte. Durch Erhitzen dieser Fraction (170—252° C.) mit Wasser im geschlossenen Rohr (auf 180° C.), oder durch Kochen derselben mit Kalilauge wurden wieder Phtalsäure und gechlorte Benzoësäure erhalten, von denen sich die letzteren durch die Analyse wieder als Gemenge von Monochlorbenzoësäure und Dichlorbenzoësäure erwiesen. Allein nicht die ganze Menge konnte auf diese Weise — auch nicht durch mehrstündiges, lebhaftes Kochen mit conc. Kalilauge — zu Säure verseift werden, sondern es blieb ein stark chlorhaltiges, zwischen 170 und 200° C. siedendes Oel, nach allen seinen Eigenschaften ein Gemenge von 2fach und 3fach gechlorten Benzolen, zurück, das wir bis jetzt noch nicht weiter untersucht haben.

Wenn man die Menge des einwirkenden Phosphorpentachlorids noch weiter steigert, so nimmt die Menge solcher, durch Kalilauge nicht verseifbarer, gechlorter Producte zu, und bei der Einwirkung von circa 7 Molekülen Pentachlorid auf 1 Molekül Phtalsäureanhydrid wird schliesslich gar kein Säurechlorid mehr erhalten. Allerdings ist in letzterem Falle (7 Moleküle Pentachlorid auf 1 Molekül Anhydrid) schon ein längeres Erhitzen auf 300° C. im geschlossenen Rohr nöthig, um alles Phosphorpentachlorid zur Umsetzung zu bringen. Nach dem Erkalten der Röhren war bei diesem Versuch bereits ein Theil der Producte auskrystallisirt und zwar in Form von Nadeln, welche zunächst nach dem Abpressen bei 220° C. schmolzen, deren Schmelzpunkt aber nach dem Umkrystallisiren auf 225° C. (uncorr.) stieg, die sich also als Perchlorbenzol erwiesen. Die von diesen Krystallen abgegossene, ölige Reactionsmasse fing unter Entwicklung von Phosgengas schon unter 60° C. an zu sieden und hinterliess, nachdem durch Erhitzen bis auf 170° C. das Perchlormethan und die verschiedenen Chlorphosphorverbindungen entfernt waren, eine krystallinisch erstarrte Masse, welche zunächst durch Behandeln mit Kalilauge von allen anhängenden Spuren verseifbarer Chloride befreit wurde. Beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol lieferte dieselbe zunächst eine Ausscheidung in feinen Nadeln von Pentachlorbenzol mit dem Schmelzpunkt 86° C. (uncorr.); aus der davon getrennten Mutterlauge wurden dann beim fractionirten Krystallisiren weitere Krystallisationen von feinen Nadeln mit dem Schmelzpunkt 64° C., und später solche mit dem Schmelzpunkt 45—47° C. erhalten. Es weisen diese Zahlen auf ein Tetrachlorbenzol und ein Trichlorbenzol hin, doch haben wir diese Producte nicht eingehender untersucht.

Aus den zuletzt beschriebenen Versuchen geht nun unzweifelhaft hervor, dass bei fortgesetzter Einwirkung von Phosphorpentachlorid aus dem Phtalsäureanhydrid auch das zweite Carboxylkohlenstoffatom und zwar in Form von Kohlenstofftetrachlorid abgespalten wird; da, wie oben gezeigt, bei dieser Reaction ohne Zweifel

Orthochlorbenzotrichlorid — sei es direct aus Phtalyltetrachlorür oder aus Chlorbenzoylchlorid — als intermediäres Product gebildet wird, so würde sich nach folgender Gleichung:



$$C_6H_4(CCl_3)Cl + PCl_3 . Cl_2 = C_6H_4Cl_2 + CCl_4 + PCl_3$$

zunächst Orthodichlorbenzol ableiten, aus dem dann durch weitere chlorirende Wirkung von Phosphorpentachlorid — die ja bei der hohen Temperatur nicht auffallen kann — die höher gechlorten Benzole entstehen. Um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerungen zu prüfen, haben wir eine Reihe von Versuchen über die Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Benzotrichlorid unter gleichen Versuchsbedingungen, wie die oben beschriebenen, ausgeführt und dabei gefunden, dass allerdings vollkommen in der erwarteten Weise — je nach den Mengenverhältnissen der Ingredientien und der Dauer und Höhe des Erhitzens — zunächst Gemenge von Monochlor- und Dichlorbenzotrichlorid, dann aber unter Bildung von Perchlormethan gechlorte Benzole bis zum Perchlorbenzol gebildet werden. Da es jedenfalls von allgemein theoretischem Interesse ist, zu verfolgen, welche Stellung in den 3fach und 4fach gechlorten Benzolen bei dieser Reaction der Abspaltung der CCl_3-Gruppe die eintretenden Chloratome einnehmen, so habe ich eingehende Studien zur Entscheidung dieser Frage in Angriff genommen und behalte mir vor, über deren Resultate demnächst nähere Mittheilung zu machen.

Freiburg, im Mai 1886.

256. O. Doebner und W. v. Miller: Ueber Derivate des α-Phenylchinolins.

(Eingegangen am 2. April.)

Die Oxydation der Basen der Chinolinreihe nimmt bekanntlich je nach der Natur des Oxydationsmittels und je nach der Stellung der Alkoholradicale im Chinolinmolecül einen verschiedenen Verlauf. Die Oxydation geht im Allgemeinen in drei verschiedenen Richtungen vor sich. Entweder entstehen Chinolincarbonsäuren, indem der ganze Chinolincomplex erhalten bleibt und nur die seitlichen Alkoholradicale der Oxydation anheimfallen. Oder es werden Pyridincarbonsäuren unter Zerstörung des Benzolrestes des Chinolins gebildet. Oder endlich, es entstehen unter Spaltung des Pyridinrestes Derivate der Orthoamidobenzoësäure.

Im ersteren Sinne wirkt namentlich die Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydirend auf die Chinolinbasen ein. So oxydirt sie die drei im Pyridinrest methylirten Chinoline, das α-, β- und γ-Methylchinolin zu den entsprechenden (α-, β- und γ-) Chinolincarbonsäuren [1]), ebenso das β-Aethylchinolin zu β-Chinolincarbonsäure. Die α-β-Dialkylchinoline von der allgemeinen Formel $C_6H_4\langle \overset{N=}{CH=} \overset{C.CH_2R}{C.R}$, welche durch Einwirkung der Aldehyde der Fettreihe auf Anilin entstehen, werden durch Chromsäure durchgängig zu β-Alkylchinolin-α-carbonsäuren von der Formel $C_6H_4\langle \overset{N=}{CH=} \overset{C.COOH}{C.R}$ oxydirt, indem das in der α-Stellung befindliche kohlenstoffreichere Alkoholradical der Oxydation zu Carboxyl unterliegt, während das die β-Stellung einnehmende kohlenstoffärmere Radical intact bleibt [2]).

Das Kaliumpermanganat oxydirt die meisten Chinolinbasen zu Pyridincarbonsäuren. In diese zweite Kategorie von Oxydationserscheinungen gehört die Oxydation des Chinolins [3]), des Ortho- und Paramethylchinolins [4]) zu Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure), die Bildung einer Pyridintricarbonsäure durch Oxydation von Lepidin [5]) (γ-Methylchinolin) und Cinchoninsäure [6]) (γ-Chinolincarbonsäure), die Bildung einer anderen Pyridintricarbonsäure aus β-Chinolincarbonsäure [7]) u. s. w.

Ein ganz abweichendes Verhalten bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganats zeigen nun die α-Alkylchinoline, indem sie Abkömmlinge der Anthranilsäure liefern. Das α-Methylchinolin (Chinaldin) wird durch Permanganat, wie früher gezeigt wurde [8]), zu Acetylanthranilsäure, $C_6H_4\langle \overset{NH.CO.CH_3}{COOH}$, oxydirt. In einer vor einigen Jahren veröffentlichten Mittheilung [9]) über α-Phenylchinolin,

$$C_6H_4\langle \overset{N=}{CH=} \overset{C.C_6H_5}{CH},$$

[1]) Diese Berichte XVIII, 1640.

[2]) Doebner und v. Miller, diese Berichte XVII, 1715; M. Kahn, ibid. XVIII, 3369; J. Spady, ibid. XVIII. 3379.

[3]) Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XII, 747.

[4]) Skraup, Monatshefte für Chem. 2, 157.

[5]) Hoogewerff und van Dorp, diese Berichte XIII, 1640.

[6]) Skraup, Ann. Chem. Pharm. 201, 308.

[7]) C. Riedel, diese Berichte XVI, 1615.

[8]) Doebner und v. Miller, diese Berichte XV, 3077.

[9]) Diese Berichte XIV, 1664.

welches aus Anilin und Zimmtaldehyd dargestellt wurde, haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Base durch Kaliumpermanganat sehr wahrscheinlich zu Benzoylanthranilsäure oxydirt werden würde. Die durch verschiedene Umstände seither verzögerte Untersuchung des α-Phenylchinolins, bei welcher wir neuerdings von Hrn. Dr. Spady in dankenswerther Weise unterstützt worden sind, hat diese Vermuthung nun thatsächlich vollkommen bestätigt.

Oxydation des α-Phenylchinolins durch Kaliumpermanganat.

Die Oxydation des α-Phenylchinolins in alkalischer Lösung giebt kein günstiges Resultat, da die Base unter diesen Umständen nur sehr schwierig angegriffen und zwar theilweise zu Oxalsäure oxydirt wird. Dagegen wurde die Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit gutem Erfolge ausgeführt, entsprechend dem von Claus und Nicolaysen[1]) bei der Oxydation des Phenylacridins angewandten Verfahren.

5 g α-Phenylchinolin wurden in 700 g heissen Wassers suspendirt und sehr langsam verdünnte Schwefelsäure so lange hinzugefügt, bis die Base vollständig gelöst war. Sodann wurden 11 g Kaliumpermanganat, in 250 g Wasser gelöst, langsam zu der erkalteten Flüssigkeit zugegeben. Die Reduction des Permanganats verläuft anfangs ziemlich rasch, später verlangsamt sie sich. Nach Beendigung der Einwirkung werden die Oxyde des Mangans abfiltrirt. Der Niederschlag enthält die durch die Oxydation entstandene Säure, während in der schwefelsauren Lösung kaum Spuren derselben enthalten sind. Der Niederschlag wird zu ihrer Isolirung mit kohlensaurem Natron ausgekocht. Aus der filtrirten Lösung fällt beim Neutralisiren mit Salzsäure die Säure aus. 5 g α-Phenylchinolin gaben 1.5 g der Säure.

Benzoylanthranilsäure, $C_6H_4{<}^{NH.COC_6H_5}_{COOH}$.

Die in vorstehend beschriebener Weise gewonnene Säure wird mit Aether aufgenommen. In kleiner Menge bleibt eine in Aether unlösliche Säure zurück, während Benzoylanthranilsäure in Lösung geht. Dieselbe wurde nach dem Verjagen des Aethers aus Alkohol umkrystallisirt; sie krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 177°. Die Analyse gab die der Formel $C_{14}H_{11}NO_3$ entsprechenden Zahlen.

---

[1]) Claus und Nicolaysen, diese Berichte XVIII, 2706.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69.71	69.68	— pCt.
H	4.56	5.05	— »
N	5.82	—	5.82 »

Der Schmelzpunkt der Benzoylanthranilsäure wurde von Brückner[1]) bei 182°, von Friedlaender und Wleügel[2]) bei 180—181° beobachtet. Obwohl der Schmelzpunkt der erwähnten Säure von uns einige Grade niedriger gefunden wurde, so hat sich dieselbe doch unzweifelhaft als Benzoylanthranilsäure erwiesen, denn sie wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 110° in Benzoësäure und Anthranilsäure gespalten. Die Benzoësäure wurde dem Reactionsproduct durch Aether entzogen; aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisirt, zeigte sie den Schmelzpunkt 120—121° und erwies sich durch ihre sonstigen Eigenschaften und durch die Analyse als Benzoësäure. —

	Berechnet für $C_7H_6O_2$	Gefunden
C	68.88	69.41 pCt.
H	4.92	4.22 »

Beim Eindampfen der salzsauren Lösung schied sich das salzsaure Salz der Anthranilsäure in feinen, langen, bei 193° schmelzenden Nadeln aus. Hübner und Petermann[3]) geben den Schmelzpunkt bei 191° an. Die Bildung der Benzoylanthranilsäure aus α-Phenylchinolin vollzieht sich durchaus analog der Oxydation des Chinaldins zu Acetylanthranilsäure, entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases} N = C.C_6H_5 \\ | \\ CH = CH \end{cases} + O_2 = C_6H_4\begin{cases} NH.COC_6H_5 \\ | \\ COOH \end{cases} + CO_2.$$

Im Anschluss an die Oxydation des α-Phenylchinolins sind noch einige, seither noch nicht beschriebene Derivate der Base untersucht worden.

Das Pikrat des α-Phenylchinolins, $C_{15}H_{11}N + C_6H_3N_3O_7$ scheidet sich aus heisser, alkoholischer Lösung beim Erkalten in gelben Blättchen aus.

---

[1]) Brückner, Ann. Chem. Pharm. 205, 130.
[2]) Friedlaender und Wleügel, diese Berichte XVI, 2229.
[3]) Hübner und Petermann, Ann. Chem. Pharm. 149, 148.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	12.90	13.10 pCt.

Das Jodmethylat, $C_{15}H_{11}N, CH_3J$, bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen des α-Phenylchinolins mit Jodmethyl im Wasserbade am Rückflusskühler oder im verschlossenen Rohr. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es orangefarbene, derbe Krystalle dar, welche bei 197° schmelzen. Es ist in Wasser schwer löslich, in Aether unlöslich.

Eine Jodbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
J	36.60	36.50 pCt.

Tetrahydro-α-phenylchinolin, $C_{15}H_{15}N$.

Wie alle Basen der Chinolinreihe nimmt das α-Phenylchinolin beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure vier Atome Wasserstoff auf, um in eine secundäre Tetrahydrobase überzugehen. Zur Darstellung derselben wurden 7 g der Base drei bis vier Stunden mit Zinn und Salzsäure erwärmt, das Reactionsproduct wurde mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die durch Aetzkali getrocknete, ätherische Lösung wurde der Destillation unterworfen. Die Tetrahydrobase siedet constant bei 341—344°, stellt ein farbloses, zähflüssiges Oel dar, welches sich leicht in Aether und heissem Alkohol, nicht dagegen in Wasser löst.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{15}N$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	86.12	86.38	— pCt.
H	7.18	7.47	— »
N	6.70	—	6.64 »

Von den Salzen der Hydrobase wurde analysirt das Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N, HCl$.

Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen Nadeln, ist in Wasser, auch in der Wärme, sehr schwer löslich.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.43	14.39 pCt.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag des Platinsalzes, welches sich indess sehr bald unter Bräunung zersetzt.

Nitrosoverbindung, $C_{15}H_{14}N(NO)$.

Salpetrige Säure wirkt auf die Hydrobase unter Bildung einer Nitrosoverbindung. Dieselbe wird erhalten, indem die Hydrobase in

Salzsäure gelöst wird, wobei sich das salzsaure Salz krystallinisch abscheidet, und mit der berechneten Menge Natriumnitrit, in Wasser gelöst, allmählich unter Umschütteln versetzt wird. Die Nitrosoverbindung scheidet sich als Oel aus, welches in Aether aufgenommen wird. Sie hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als ein zähflüssiges, gelbes, auch in der Kälte nicht erstarrendes Oel und giebt die Liebermann'sche Reaction mit Phenol und Schwefelsäure. Eine Stickstoffbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Oeles ergab:

Ber. für $C_{15}H_{14}N(NO)$	Gefunden
N 11.77	12.25 pCt.

Nebenproduct des α-Phenylchinolins.

Bei der Darstellung des α-Phenylchinolins aus Anilin, Zimmtaldehyd und Salzsäure durch Erhitzen auf 180 — 200° entsteht in erheblicher Menge als Nebenproduct das Chlorid einer Ammoniumbase. Nachdem aus der salzsauren Flüssigkeit durch Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether das α-Phenylchinolin abgeschieden ist, wird dieses Nebenproduct aus der alkalischen Lösung durch eine gesättigte Kochsalzlösung ausgefällt. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht, die filtrirte Lösung nochmals mit einer concentrirten Kochsalzlösung versetzt. Es scheiden sich farblose Nadeln aus, welche abfiltrirt, getrocknet und aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether umkrystallisirt werden. Man erhält so den Körper in seideglänzenden, feinen, langen Nadeln von der Zusammensetzung $C_{17}H_{16}NCl + 2H_2O$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{17}H_{16}NCl + 2H_2O$
Cl	12.03	—	11.62 pCt.
H_2O	—	11.35	11.78 »

Die zwei Moleküle Wasser entweichen beim Trocknen der Substanz im Vacuum über Schwefelsäure.

Das Verhalten des Körpers entspricht demjenigen eines Ammoniumchlorids. Er ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Durch Ammoniak wird das Chlor selbst beim Kochen nicht eliminirt, durch concentrirte Alkalien wird der Körper verändert, indem Verharzung eintritt. Aus der heissen salzsauren Lösung fällt Platinchlorid ein krystallinisches, sehr schwer lösliches Platinsalz

$$(C_{17}H_{16}NCl)_2PtCl_4.$$

Die Analyse dieses Salzes ergab:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	46.21	—	—	46.56 pCt.
H	3.34	—	—	3.65 »
N	—	3.60	—	3.19 »
Pt	—	—	22.20	22.26 »

Aus der wässerigen Lösung des Chlorids wird durch Silbernitrat alsbald das Chlor als Chlorsilber abgeschieden unter Bildung eines in langen Nadeln krystallisirenden, salpetersauren Salzes. Durch Erwärmen mit Schwefelsäure wird das Chlorid unter Entwickelung von Salzsäure in nadelförmiges, schwer lösliches Salz übergeführt. Aus der heissen, schwefelsauren Lösung fällt Kaliumbichromat ein beständiges, in feinen Nadeln krystallisirendes chromsaures Salz.

Das beschriebene Nebenproduct weist durch seinen analytischen Befund auf das Chloräthylat des *α*-Phenylchinolins $C_{15}H_{11}N$, C_2H_5Cl hin. Die Bildung dieses Chloräthylats würde sich unschwer erklären durch die Annahme, dass eine theilweise Spaltung des Zimmtaldehyds durch die Salzsäure in Benzaldehyd und Acetaldehyd erfolgt, welches letztere durch den bei der Reaction gebildeten Wasserstoff zu Aethylalkohol reducirt und unter Einwirkung der Salzsäure in Chloräthyl übergeführt wird, das sich mit einem Theil des *α*-Phenylchinolins zum Chloräthylat verbindet. Zum Vergleiche wurde das Chloräthylat aus dem Jodäthylat des *α*-Phenylchinolins dargestellt. Letzteres bildet gelbe, bei 195° schmelzende Prismen, ist schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Durch Schütteln seiner wässerigen Lösung mit Chlorsilber wird es in das Chloräthylat übergeführt, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Es liefert ein schwer lösliches Platinsalz von der Zusammensetzung

$$(C_{17}H_{16}NCl)_2PtCl_4.$$

	Gefunden	Berechnet
Pt	22.20	22.23 pCt.

Dieses Platinsalz stimmt in seinen Eigenschaften und in dem zwischen 227 und 234° liegenden Schmelzpunkt mit dem Platinsalz des beschriebenen Nebenproductes soweit überein, dass die Identität des letzteren mit dem Chloräthylat des *α*-Phenylchinolins sehr wahrscheinlich ist.

257. Feodor Just: Ueber die Umsetzung von Phenylhydrazin mit Säureamiden. [1])

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Phenylhydrazin lassen sich bekanntlich zwei Wasserstoffatome der Seitenkette durch Säureradikale ersetzen. Diese Substitution ist von E. Fischer[2]) vermittelst der freien Säuren (Eisessig), der Säureanhydride (Essigsäureanhydrid), der Säurechloride (Benzoylchlorid, Benzolsulfochlorid), sowie der Säureester (Oxalsäurediäthylester) bewerkstelligt worden.

Ich habe das Verhalten der Hydrazine gegenüber Säureamiden studirt und bin zu dem Resultate gelangt, dass molekulare Mengen von Phenylhydrazin und Säureamiden in der Weise auf einander reagiren, dass die einem Molekül entsprechende Menge Ammoniak austritt und amidartige Derivate des Phenylhydrazins ihre Entstehung nehmen. Der Vorgang kann durch folgendes Schema versinnbildlicht werden:

$$R_1 . NH . NH_2 + NH_2 . CO . R_2 = NH_3 + R_1NH . NH . COR_2.$$

Von Hydrazinen habe ich bisher nur das Phenylhydrazin, von Säureamiden das Formamid, Acetamid, Benzamid, Phtalimid, das Benzolsulfamid und das Imid der Benzolsulfo-*o*-carbonsäure (Saccharin Fahlberg's) in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Formamid und Phenylhydrazin (Formylphenylhydrazin).

Erhitzt man ein Gemisch von einem Molekül Phenylhydrazin mit einem Molekül Formamid im Oelbade auf 130°, so tritt lebhafte Ammoniakentwickelung ein, die in wenigen Minuten vollendet ist. Nach dem Erkalten erstarrt die Reactionsmasse zu einem etwas röthlich gefärbten Krystallkuchen, welcher aus Alkohol umkrystallisirt grosse, glänzende, farblose Blättchen mit dem Schmelzpunkt 145° liefert.

Die Analyse giebt die von der Formel

$$C_6H_5 . NH . NH . CO . H$$

verlangten Werthe.

---

[1]) Diese, sowie die beiden folgenden Mittheilungen, waren längst niedergeschrieben, als mir heute durch Vermittelung des Hrn. Hoette im hiesigen Laboratorium eine theilweise den gleichen Gegenstand behandelnde Arbeit des Hrn. Guido Pellizzari zu Gesicht kam. Da ich mir eine Fortsetzung meiner Untersuchung sichern möchte, beeile ich mich, diese Publikation zu machen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 125.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	61.76	61.66	—	pCt.
H	5.89	5.95	—	»
N	20.59	—	20.71	»

Die Ausbeute entspricht fast genau der nach der Gleichung

$$C_6H_5.NH.NH_2 + H.CO.NH_2 = NH_3 + C_6H_5.NH.NH.COH$$

zu erwartenden Menge.

Das bisher unbekannte Formylphenylhydrazin ist in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich, leichter löst es sich in heissem Wasser und in Aether, sehr leicht wird es von heissem Alkohol aufgenommen. Fehling'sche Lösung wird durch die wässerige Lösung des Formylphenylhydrazins bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Gasentwickelung sofort reducirt. Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erleidet die Substanz eine ähnliche Umwandelung, wie sie von Fischer für die Acetyl- und Benzoylverbindung nachgewiesen worden ist. Löst man Formylphenylhydrazin in Chloroform oder Benzol und giebt gelbes Quecksilberoxyd zu, so wird dieses sofort reducirt. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterlässt das Filtrat einen öligen Rückstand, der beim Erhitzen verpufft und aller Wahrscheinlichkeit nach als das dem Acetyldiazobenzol von E. Fischer nächst niedere Homolge Formyldiazobenzol,

$$C_6H_5.N=N.COH,$$

anzusprechen ist.

Acetamid und Phenylhydrazin (Acetylphenylhydrazin).

Durch Vermischen von 1 Molekül Essigsäureanhydrid mit 2 Molekülen Phenylhydrazin, sowie durch mehrstündiges Kochen der Base mit überschüssigem Eisessig, hat E. Fischer das Acetylphenylhydrazin dargestellt, das nach meinen Erfahrungen ebenso leicht aus Acetamid und Phenylhydrazin entsteht. Man braucht die in molekularen Mengen mit einander gemischten Körper nur im Oelbade auf etwa 150° zu erhitzen, um die Reaction einzuleiten. Es entwickelt sich lebhaft Ammoniak. Erhält man die Temperatur des Oelbades bis zum Aufhören der Gasentwickelung auf der angegebenen Höhe, so wird die Reactionsmasse vollkommen fest. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 128.5°, der sich bei öfterem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht mehr erhöht.

	Berechnet für $C_6H_5.NH.NH.CO.CH_3$	Gefunden I.	II.	
C	64.00	63.88	—	pCt.
H	6.67	6.82	—	»
N	18.67	—	18.75	»

Sowohl durch seinen Schmelzpunkt wie auch durch sein Verhalten gegenüber oxydirenden Agentien (Fehling'sche Lösung, Quecksilberoxyd) erweist es sich als vollkommen identisch mit dem Acetylphenylhydrazin. Seine Bildung kann nur nach dem folgenden Schema verlaufen sein:

$$CH_3.CO.NH_2 + NH_2.NH.C_6H_5 = NH_3 + CH_3.CO.NH.NH.C_6H_5.$$

Benzamid und Phenylhydrazin (Benzoylphenylhydrazin).

Die Einwirkung von Benzamid auf Phenylhydrazin erfolgt schon bei 100°, sie verläuft sehr rasch, wenn man die Temperatur auf 120° steigert. Der Versuch wurde genau in derselben Weise wie beim Formamid und Acetamid angestellt. Die schwach roth aussehende Reactionsmasse wurde, nachdem sie mit Wasser ausgekocht worden war, aus heissem Wasser umkrystallisirt. Dabei wurden vollkommen farblose Prismen erhalten. Dieselben wurden bei 100° getrocknet und analysirt.

	Berechnet für $C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5$	Gefunden	
C	73.59	73.42	pCt.
H	5.66	5.80	»

Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen sehr gut auf die Formel des Benzoylhydrazins, mit welchem die Substanz auch den gleichen Schmelzpunkt (168°) zeigt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° wird sie in Phenylhydrazin und Benzoësäure gespalten, und bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd liefert sie genau wie der von E. Fischer aus Benzoylchlorid und Phenylhydrazin bereitete Körper das Benzoyldiazobenzol,

$$C_6H_5.N=N.CO.C_6H_5.$$

Die durch Einwirkung von Benzamid auf Phenylhydrazin entstehende Verbindung ist also identisch mit dem Benzoylphenylhydrazin. Folgende Gleichung veranschaulicht seine Entstehung:

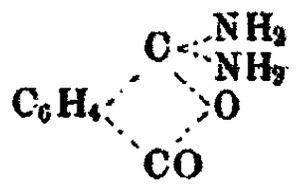
$$C_6H_5.CO.NH_2 + NH_2.NH.C_6H_5 = NH_3 + C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5.$$

Phtalimid und Phenylhydrazin (Phtalylphenylhydrazin).

Die erfreulichen Resultate, welche die Amide einbasischer Säuren geliefert hatten, veranlassten mich dazu, auch die Amide zweibasischer

Säuren bezüglich ihres Verhaltens gegenüber Phenylhydrazin zu studiren.

Da das kürzlich von J. Wislicenus[1]) bei der Spaltung des Phtalylmalonsäureesters vermittelst Ammoniak erhaltene Phtalyldiamid, dem seiner Entstehung nach die Formel



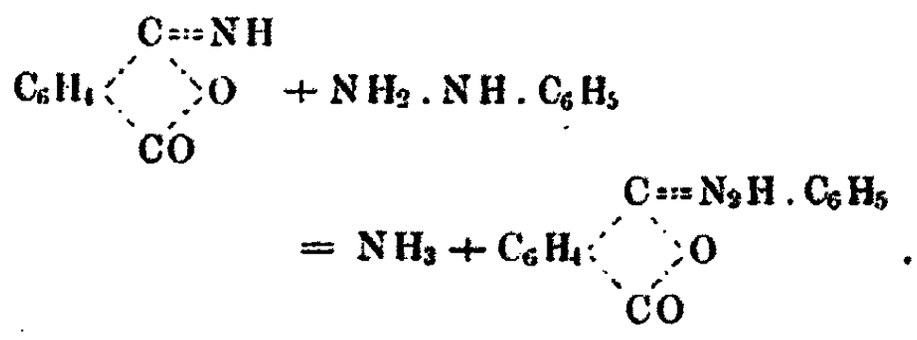
zukommt, mir nicht zu Gebote stand, habe ich den Versuch mit dem aus dem eben genannten Körper ungemein leicht entstehenden Phtalimid ausgeführt.

Phtalimid und Phenylhydrazin entwickeln schon Ammoniak, wenn die Mischung molekularer Mengen der genannten Körper auf dem Wasserbade erwärmt wird. Rascher vollzieht sich die Umsetzung, wenn man im Oelbade auf etwa 120° erhitzt. Ist die Ammoniakentwickelung zu Ende, so erstarrt beim Erkalten des Reactionsproduct zu einer harten Krystallmasse, welche beim Erkalten der heissen, alkoholischen Lösung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 179° erhalten werden kann und bei 100° getrocknet bei der Analyse die von der Formel des Phtalylphenylhydrazins geforderten Zahlen liefert.

(Gefunden 70.63 pCt. Kohlenstoff, 4.42 pCt. Wasserstoff und 11.86 pCt. Stickstoff; berechnet 70.59 pCt. Kohlenstoff, 4.20 pCt. Wasserstoff und 11.76 pCt. Stickstoff.

Durch kochende Kalilauge wird die Substanz in Phenylhydrazin und Phtalsäure gespalten. Der Körper ist demnach identisch mit dem jüngst von Hoette[2]) aus Phenylhydrazin und Phtalsäureanhydrid und dem von Pickel[3]) aus Phtalyldichlorür und Phenylhydrazin gewonnenen Product.

Wenn man dem Phtalimid die sehr wahrscheinliche, unsymmetrische Formel zuschreibt, so ist das Phtalylphenylhydrazin nach folgender Gleichung entstanden zu denken:



[1]) Bericht der königl. Akad. zu München. Sitzung der mathem.-physik. Klasse vom 1. März 1884.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Heft 1 und 2.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 232, 232.

Es sei schliesslich erwähnt, dass auch das Benzolsulfamid,

$$C_6H_5 . SO_2 . NH_2,$$

und das Imid der Benzolsulfo-*o*-carbonsäure,

$$C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}CO\\SO_2\end{matrix}\end{>}NH,$$

welches von Fahlberg dargestellt und wegen des süssen Geschmacks mit dem Namen »Saccharin« belegt worden ist, mit Phenylhydrazin unter Ammoniakentwickelung reagiren.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig. Chemisches Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

---

258. Feodor Just: Ueber die Reaction zwischen Oximidoverbindungen und Phenylhydrazin.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit welcher eine grosse Anzahl von Verbindungen, welche die Gruppe $-NH_2$ oder $=NH$ enthalten, mit Phenylhydrazin reagiren, gab Veranlassung, auch die Oximidoverbindungen oder Isonitrosokörper, in denen das Radical $=N-OH$ enthalten ist, auf ihre Reactionsfähigkeit gegenüber Phenylhydrazin zu prüfen.

Die Untersuchung hat sich bis jetzt auf das

Methylphenylacetoxim, $C_6H_5 . C\begin{<}\begin{matrix}CH_3\\N(OH)\end{matrix}$,

Diphenylacetoxim, $C_6H_5 . C\begin{<}\begin{matrix}C_6H_5\\N(OH)\end{matrix}$,

und den

Oximidomalonsäureester, $\begin{matrix}COOC_2H_5\\C=NOH\\COOC_2H_5\end{matrix}$,

erstreckt. Sie soll aber, sobald Zeit und Material gewonnen sein wird, auch auf andere Acetoxime, Aldoxime, Amidoxime und Alkylnitrolsäuren ausgedehnt werden. Auch Nitrosophenol, sowie die isomeren Nitrosonaphtole, welche nach neueren Arbeiten bekanntlich auch die Oximidogruppe ⁼⁼N(OH) enthalten, und die, wie vorläufige Versuche gezeigt haben, mit grosser Heftigkeit auf Hydrazine reagiren, sollen in den Bereich der Untersuchung gezogen werden. Einstweilen sind folgende Resultate gewonnen worden:

Methylphenylacetoxim und Phenylhydrazin (Acetophenonphenylhydrazin).

Werden Methylphenylacetoxim (aus Acetophenon und Hydroxylamin) vom Schmelzpunkt 59° und Phenylhydrazin im Verhältniss ihrer Molekulargewichte mit einander gemischt und im Oelbade erhitzt, so beginnt schon bei etwa 100° eine Gasentwickelung, die bei 150° sehr energisch wird. Die entweichenden Gase bestehen aus Ammoniak und Stickstoff.

Die Reaction ist in kurzer Zeit vollendet. Beim Erkalten erstarrt der Inhalt des Kölbchens zu einer Krystallmasse, welche, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine, weisse Nadeln liefert, welche den Schmelzpunkt 105° und die Zusammensetzung des Acetophenonphenylhydrazins,

$$C_6H_5 . N_2H{=}{=}C{<}{:}\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3,\end{matrix}$$

Reisenegger's (Diese Berichte XVI, 662) besitzen.

Die Verbindung, für welche bei der Analyse 79.86 pCt. Kohlenstoff, 6.73 pCt. Wasserstoff und 13.52 pCt. Stickstoff gefunden wurden, während sich 80.00 pCt. Kohlenstoff, 6.67 pCt. Wasserstoff und 13.33 pCt. Stickstoff berechnen, kann sich nicht anders als nach der Gleichung

$$\begin{matrix}C_6H_5\\\vdots\\C{=}{=}N(OH)\\\vdots\\CH_3\end{matrix} + NH_2 . NH . C_6H_5 = NH_2OH + \begin{matrix}C_6H_5\\\vdots\\C{=}{=}N_2H . C_6H_5\\\vdots\\CH_3\end{matrix}$$

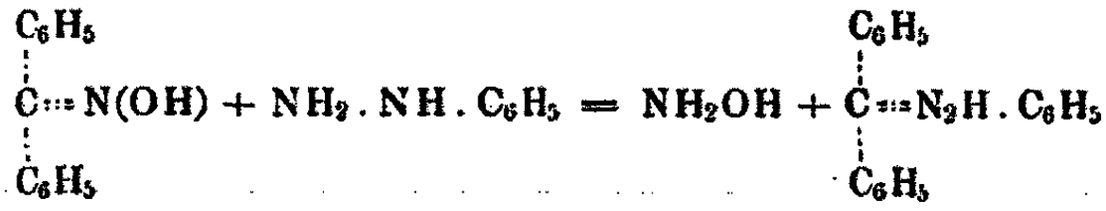
gebildet haben, während gleichzeitig das Hydroxylamin unter Ammoniak- und Stickstoffbildung zersetzt worden ist.

Diphenylacetoxim und Phenylhydrazin (Benzophenonphenylhydrazin).

Das aus Benzophenon und Hydroxylamin von Janny [1]) bereitete Diphenylacetoxim vom Schmelzpunkt 140° reagirt mit Phenylhydrazin

[1]) Diese Berichte XV, 2782.

in genau derselben Weise wie das Methylphenylacetoxim und liefert nach dem Schema:



das von E. Fischer aus Benzophenon und Phenylhydrazin direct erhaltene Benzophenonphenylhydrazin mit dem Schmelzpunkt 137°.

Leipzig, Chemisches Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

---

259. Feodor Just: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Amidoverbindungen der Benzolreihe.

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus meinen Untersuchungen über die Umsetzung von Hydrazinen mit Säureamiden [1]) hat sich die Thatsache ergeben, dass die letzteren mit Phenylhydrazin neben Ammoniak dieselben Producte liefern, welche neben Salzsäure aus den entsprechenden Säurechloriden und Phenylhydrazin entstehen.

Den Chloriden von Säureradicalen stehen bezüglich ihrer Reactionsfähigkeit bekanntlich solche halogensubstituirte Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sehr nahe, welche ausser den an den Benzolkern gebundenen Halogenatomen noch Nitrogruppen als Substituenten für Wasserstoff enthalten. Es gelingt deshalb, wie E. Fischer gezeigt hat [2]), leicht, den Phenylhydrazinrest direct in den Benzolkern einzuführen und beispielsweise durch Umsetzung von Phenylhydrazin mit dem aus Pikrinsäure und Fünffachchlorphosphor erhältlichen Trinitrophenylchlorür das Trinitrohydrazobenzol,

$$C_6H_5 . NH . NH . C_6H_2(NO_2)_3,$$

zu gewinnen.

Es war daher zu vermuthen, dass auch solche Amidoverbindungen der Benzolreihe, welche ausser der Amidogruppe noch Nitrogruppen oder andere acide Radicale als Vertreter für Wasserstoff enthalten,

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1201.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 132.

in ähnlicher Weise zur Synthese von Substitutionsproducten des Hydrazobenzols sich werden verwenden lassen.

In der That reagiren nach meinen bisherigen Erfahrungen die oben gekennzeichneten Amidoverbindungen beim Erhitzen mit Phenylhydrazin unter lebhafter Ammoniakentwickelung.

Orthonitranilin, $C_6H_4\begin{cases}NH_2\ (1)\\NO_2\ (2),\end{cases}$

Orthonitroparatolnidin, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\ (5)\\NH_2\ (4)\\CH_3\ (1),\end{cases}$

Sulfanilsäure, $C_6H_4\begin{cases}SO_3H\ (4)\\NH_2\ (1),\end{cases}$

Metaamidobenzoësäure, $C_6H_4\begin{cases}COOH\ (3)\\NH_2\ (1),\end{cases}$

und viele andere hierher gehörige Verbindungen wirken alle leicht auf Phenylhydrazin ein.

Es ist mir aber noch nicht gelungen, die zu erwartenden Hydrazoverbindungen zu isoliren. Aus Sulfanilsäure z. B. erhielt ich, als ich dieselbe mit einem Ueberschusse von Phenylhydrazin im Kölbchen auf der Asbestplatte erhitzte, unter starker Gasentwickelung anstatt der nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases} + NH_2.NH.C_6H_5 = NH_3 + C_6H_4\begin{cases}NH.NH.C_6H_5\\SO_3H\end{cases}$$

zu erwartenden Hydrazoverbindung die Sulfanilsäure in fast quantitativer Menge zurück. Ausserdem waren Anilin und Benzol entstanden. Da das bei der Reaction entweichende Gas neben Ammoniak grosse Mengen von Stickstoff enthielt, so lässt sich annehmen, dass die intermediär auftretende Hydrazoverbindung durch überschüssiges Phenylhydrazin reducirt worden sei, dass sich also in zweiter Linie ein Vorgang abgespielt habe, der durch folgendes Schema wiedergegeben werden kann:

$$C_6H_4\begin{cases}NH.NH.C_6H_5\\SO_3H\end{cases} + C_6H_5.NH.NH_2$$

$$= C_6H_4\begin{cases}NH_2\\SO_3H\end{cases} + C_6H_5.NH_2 + N_2 + C_6H_6.$$

An den anderen oben angeführten aromatischen Amidoverbindungen wurden analoge Beobachtungen gemacht.

Durch Abänderung der Versuchsbedingungen hoffe ich die eventuell als Zwischenproducte auftretenden Hydrazoverbindungen isoliren zu können.

Ausserdem sind Versuche angestellt worden, welche sich mit der aus vorstehender Mittheilung ergebenden Frage beschäftigen, ob

Hydrazo- und Azoverbindungen durch Phenylhydrazin reducirt und gespalten werden können.

Ueber die Umsetzung von Hydrazinen mit Amido- und Imidoverbindungen der Fettreihe, beispielsweise mit α- und β-Amido- resp. Imidosäuren sowie deren Estern und Amiden, sind Untersuchungen im Gange, über welche nächstens ausführlich berichtet werden soll.

Leipzig, Chem. Laborator. des Hrn. Professor J. Wislicenus.

---

260. Oscar Jacobsen: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol und über das dritte Tetramethylbenzol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer schon im November vorigen Jahres veröffentlichten Mittheilung über die Durolsulfonsäure erwähnte ich, dass die Behandlung das Durols mit Schwefelsäure sich nicht für die Gewinnung jener Sulfonsäure eigne, sondern zu anderen, eigenartigen Umsetzungen führe, über welche ich demnächst zu berichten versprach[1]). Die Schwierigkeiten, welche sich der Beschaffung der erforderlichen, recht erheblichen Mengen Durols entgegenstellten, haben den Abschluss der eingehenderen Untersuchung bis jetzt verzögert.

Versucht man, das gewöhnlichste Verfahren zur Darstellung der Sulfonsäuren, welches sowohl bei den niedrigeren Homologen des Durols wie bei dem Isodurol so leicht zum Ziele führt, auf das Durol anzuwenden, schüttelt man nämlich das letztere nur kurze Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder in gelinder Wärme mit gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure, so wird nur eine im Verhältniss zur Schwefelsäure sehr geringe Menge Durol gelöst. Seine Widerstandsfähigkeit bei kurzem Schütteln mit kalter, gewöhnlicher Schwefelsäure habe ich wiederholt benutzt, um das Durol von anderen Kohlenwasserstoffen zu trennen, z. B. um aus den bei 190—200° siedenden, methylirten Producten der Friedel-Crafts'schen Synthese das Isodurol soweit zu entfernen, dass beim Abkühlen des unangegriffenen Theiles das Durol krystallisiren kann.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2842.

Schüttelt man Durol mit gewöhnlicher oder schwach rauchender Schwefelsäure unter allmählichem Erhitzen, so tritt gegen 100° sofort reichlich schweflige Säure auf, und die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun. Bei dem Versuch, eine schnelle, vollständige Lösung des Durols durch Anwendung stärkerer Hitze zu erreichen, steigert sich die Einwirkung der Schwefelsäure plötzlich zu solcher Heftigkeit, dass bei grösseren Mengen unter Verkohlung und massenhafter Entwickelung von schwefliger Säure die Flüssigkeit aus dem Gefäss herausgeschleudert wird.

Wird gepulvertes Durol mit der etwa 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure tagelang unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so färbt sich die Flüssigkeit unter bald bemerkbarer Bildung von schwefliger Säure und langsamer Auflösung des Durols gelblich, dann rothgelb und rothbraun. Nach einer je nach der Temperatur kürzeren oder längeren Zeit ist bis auf eine ziemlich geringe Menge gelblicher Flocken Alles gelöst.

Mag man nun diesen Punkt durch solche 4- bis 8tägige Einwirkung der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch etwa 3- bis 5stündiges Erhitzen auf 100° erreicht haben, — in keinem Falle besteht das Ungelöste aus Durol oder das Gelöste aus Durolsulfonsäure.

Da die Resultate der weiteren Untersuchung trotzdem zu dem Schlusse berechtigten, dass das allererste Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol die Durolsulfonsäure sei, so stellte ich besondere Versuche an, um hierüber Gewissheit zu erlangen.

Gepulvertes Durol wurde mit der zehnfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln bei 15—20° nur 6 bis 10 Stunden in Berührung gelassen. Dabei trat nur ein sehr schwacher Geruch nach schwefliger Säure auf. Fast ein Viertel des Durols hatte sich binnen jener Zeit gelöst. Das Ungelöste war fast reines, unverändertes Durol. Aus der Lösung konnte durch Eisstückchen eine krystallinische Sulfonsäure abgeschieden werden, welche durch Ueberführen in Baryumsalz, Natriumsalz, Amid und Absprengen des Kohlenwasserstoffes wirklich als Durolsulfonsäure erkannt wurde.

Wenn man umgekehrt fertige Durolsulfonsäure oder ein Salz derselben mit kalter, concentrirter Schwefelsäure schüttelt, so wird sofort Durol abgeschieden, und es bleibt nur wenig Durolsulfonsäure in Lösung. Diese Abscheidung des Durols aus seiner Sulfonsäure findet nicht etwa erst bei nachfolgendem Wasserzusatz statt. Man überzeugt sich davon leicht, indem man trockne Durolsulfonsäure oder ihr trocknes Natriumsalz in gewöhnlicher Schwefelsäure zu einem halbflüssigen Brei vertheilt und diesen mit Petroleumäther ausschüttelt. Der letztere nimmt fast alles Durol auf.

Dies Verhalten macht es begreiflich, dass beim Behandeln von Durol mit gewöhnlicher Schwefelsäure nur eine im Verhältniss zur letzteren sehr geringe Menge des Kohlenwasserstoffes in Sulfonsäure übergeführt werden kann.

Für die Gewinnung der durch längere Einwirkung der Schwefelsäure auf Durol entstehenden Producte ist es nach dem Gesagten gleichgültig, ob man die Schwefelsäure auf Durol selbst oder auf Durolsulfonsäure einwirken lässt. Ich bin bei den meisten Operationen von durolsulfonsaurem Natrium ausgegangen.

Was die bei den einzelnen Operationen eingehaltenen Versuchsbedingungen betrifft, so erwies es sich als für die Natur und anscheinend auch die Mengenverhältnisse der entstehenden Sulfonsäuren gleichgültig, ob die Umwandelung des Durols langsam in der Kälte oder schneller bei einer Temperatur von 80—100° bewirkt wurde. Nur das ungelöst bleibende Hexamethylbenzol verfällt in höherer Temperatur schneller einer theilweisen, weiteren Veränderung. Für die Umsetzung in der Hitze empfiehlt es sich daher, eine etwas verdünnte Schwefelsäure (spec. Gew. 1.80—1.81) anzuwenden.

Es mag genügen, wenn ich hier den Verlauf einer einzigen Operation beschreibe, ohne näher darauf einzugehen, in welcher Weise bei anderen das Verfahren modificirt wurde.

Völlig reines, trocknes, durolsulfonsaures Natrium wurde mit concentrirter Schwefelsäure (spec. Gew. 1.839 bei 15°) zu einem dickflüssigen Brei aufgeschüttelt. Aus einer Probe dieser frisch hergestellten Mischung zog Petroleumäther reines Durol aus. Der Brei wurde nun 4 Tage lang unter häufigem Umschütteln in Zimmertemperatur stehen gelassen und dann noch 12 Stunden auf 40—50° erwärmt.

Aus einer Probe der stark nach schwefliger Säure riechenden, braunen, durch Flocken getrübten Flüssigkeit nahm Petroleumäther jetzt durchaus kein Durol mehr auf, sondern statt dessen einen ohne weitere Reinigung erst nahe über 160° schmelzenden Kohlenwasserstoff.

Die ganze Flüssigkeit wurde bis zur Krystallisation der entstandenen Sulfonsäuren mit Eisstückchen versetzt und das nach einiger Zeit fast vollständig auskrystallisirte Gemenge der Sulfonsäuren in Wasser gelöst.

Für die Gewinnung des ungelösten, festen Kohlenwasserstoffes wurde diese flockig getrübte Lösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Die abgehobene, bräunliche Petroleumätherschicht liess sich durch mehrmaliges Ausschütteln mit concentrirter Schwefelsäure vollständig entfärben. Sie gab an kohlensaures Ammoniak keine Säuren ab. Nach dem Abdestilliren des Petroleumäthers blieb der feste Kohlenwasserstoff zurück. Er war schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und krystallisirte daraus in kleinen, zarten Prismen. Beim

Verdunsten seiner Lösung in Benzol oder Ligroïn wurde er in grossen, derben, durchsichtigen Krystallen erhalten. Bei der fractionirten Krystallisation erwies er sich als einheitliche Substanz. Die ersten Krystallisationen schmolzen bei 163—165°, die letzten Ausscheidungen bei 160—162°. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zeigte sich der Schmelzpunkt constant bei 166°. Der Körper siedete unzersetzt bei 264—265°. In seiner Krystallisationsweise, seinen Löslichkeitsverhältnissen, seinem Verhalten gegen Salpetersäure und Schwefelsäure glich er durchaus dem Hexamethylbenzol. Die Analyse ergab 89.06 pCt. und 88.92 pCt. Kohlenstoff, 11.24 pCt. und 11.46 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{12}H_{18}$ 88.88 pCt. Kohlenstoff und 11.12 pCt. Wasserstoff verlangt. Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Luftverdrängungsmethode in Anthracendampf zu 158 (Wasserstoff = 2) bestimmt. (Molekulargewicht des Hexamethylbenzols: 162.)

Es ist hiermit erwiesen, dass durch Einwirkung von kalter oder warmer, concentrirter Schwefelsäure auf Durol Hexamethylbenzol entsteht.

Wie bereits erwähnt wurde, erleidet das Hexamethylbenzol bei langer Berührung mit concentrirter Schwefelsäure weitere Veränderungen, die aber in der Kälte nur sehr langsam eintreten. Ich habe zum Vergleich chemisch reines Hexamethylbenzol mit der zehnfachen Menge gewöhnlicher Schwefelsäure in ein Glasrohr eingeschmolzen und erst nach fast einem halben Jahre den Inhalt untersucht. Derselbe war schwarzbraun geworden, roch stark nach schwefliger Säure, enthielt aber die grössere Hälfte des Hexamethylbenzols in unverändertem Zustande. Daneben waren Spuren einer aromatischen Säure vorhanden und erhebliche Mengen einer in heissem Alkohol fast unlöslichen, in heissem Toluol leicht löslichen, dunkelbraunen Masse, aus der ich bisher nichts Krystallisirbares abzuscheiden vermochte.

Eine ähnliche, weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf das Hexamethylbenzol scheint die Ursache davon zu sein, dass man neben letzterem gelb bis braun gefärbte, in Alkohol fast unlösliche, in Toluol mit grüner Fluorescenz lösliche Substanzen erhält, wenn man concentrirte Schwefelsäure nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern bei etwa 100° auf Durol einwirken lässt.

Die Hauptmenge des Durols wird, wie gesagt, in beiden Fällen in Sulfonsäuren flüssiger Kohlenwasserstoffe übergeführt.

Die mit Petroleumäther ausgeschüttelte Lösung der krystallisirten Sulfonsäuren sättigte ich mit kohlensaurem Baryum, stellte aus dem Filtrat das Natriumsalzgemenge und aus diesem in gewöhnlicher Weise das Gemenge der Sulfamide dar.

Die Untersuchung des letzteren ergab, dass die Amide von drei Sulfonsäuren vorlagen. Sie liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol ziemlich leicht von einander trennen.

Das in Alkohol weitaus am schwersten lösliche dieser drei Amide krystallisirt sehr gut in glasglänzenden Prismen, die bei 187° schmelzen. Es ist das in reichlichster Menge entstehende.

Das zweite Amid krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist als eine aus Nadeln bestehende, weiche Krystallmasse, bei starkem Abkühlen der concentrirten, alkoholischen Lösung in körnigen, aus kleinen, derben Prismen bestehenden Krusten. Es schmilzt nach oft wiederholtem Umkrystallisiren bei 170—172°.

Das dritte Amid ist dem Metaxylolsulfamid 1, 2, 3 (Schmelzp. 98°) sehr ähnlich, wird von Alkohol äusserst leicht und selbst von sehr verdünntem Weingeist reichlich gelöst. Ich vermochte nicht, es auf einen ganz constanten Schmelzpunkt zu bringen, sondern verwandte für die weitere Untersuchung ein Präparat, dessen Schmelzpunkt sich bei der fractionirten Krystallisation noch zwischen 110° und etwa 116° verschob.

Aus diesen drei Amiden wurden durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° die Kohlenwasserstoffe abgespalten.

Das schwer lösliche, bei 187° schmelzende Amid lieferte einen bei 204° siedenden, flüssigen Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$, der sich bei der näheren Untersuchung als das bisher unbekannte, benachbarte Tetramethylbenzol (Prehnitol) erwies. (Es wurden gefunden 89.50 und 89.53 pCt. Kohlenstoff, 10.72 und 10.63 pCt. Wasserstoff; berechnet 89.55 pCt. Kohlenstoff und 10.45 pCt. Wasserstoff.)

Die beiden anderen Amide gaben ausschliesslich Pseudocumol, mussten sich also, da sie von dem gewöhnlichen Pseudocumolsulfamid (1, 3, 4, 6) verschieden waren, von den bisher unbekannten beiden Pseudocumolsulfonsäuren 1, 3, 4, 5 und 1, 3, 4, 2 ableiten.

Prehnitol (benachbartes Tetramethylbenzol). $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3$. Dieser bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Kohlenwasserstoff siedet bei 204° [1]), erstarrt in der Kälte zu einer grosskrystallinischen Masse und schmilzt bei — 4°.

Dibromprehnitol, $C_{10}H_{12}Br_2$. Durch Behandeln des Kohlenwasserstoffes mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod er-

[1]) Bei der Bestimmung aller in dieser und der folgenden Mittheilung angegebenen Siedepunkte befand sich der Quecksilberfaden ganz im Dampf. An dem benutzten Thermometer siedeten unter gleichen Bedingungen: Durol bei 196°, Naphtalin bei 218°, Dibenzyl bei 284°, α-Naphtylamin bei 301°.

halten. Selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich, leicht in Toluol. Aus einem heissen Gemisch von Toluol und Alkohol krystallisirt es in schönen, langen, farblosen Prismen. Schmelzpunkt 210°. (Gefunden 54.68 pCt. Brom; berechnet 54.79 pCt.)

Dinitroprehnitol, $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von kalter Salpeterschwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff. Es krystallisirt aus Alkohol in derben, glasglänzenden, gelblich weissen Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol. Schmelzpunkt 178°. (Gefunden 12.95 und 12.78 pCt. Stickstoff; berechnet 12.51 pCt.)

Prehnitolsulfonsäure, $C_{10}H_{13}.SO_3H$. Das Prehnitol löst sich leicht und ohne weitere Veränderung in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure zu dieser Sulfonsäure. Die Lösung erstarrt in der Kälte schon ohne Wasserzusatz. Mit einer geeigneten Menge Wasser versetzt liefert sie einen aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallbrei von wasserhaltiger Sulfonsäure, die in mässig verdünnter Schwefelsäure sehr schwer löslich ist.

Ihr Baryumsalz, $(C_{10}H_{13}.SO_3)_2Ba$, ist selbst in heissem Wasser schwer löslich. Beim Verdampfen oder beim Erkalten seiner Lösung scheidet es sich wasserfrei in Krusten ab, welche aus kleinen, flachen, wohlausgebildeten Krystallen bestehen.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{13}.SO_3Na + H_2O$, bildet kleine, glasglänzende Tafeln, sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verdünnter Natronlauge.

Das Amid, $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$, ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem mässig leicht löslich und krystallisirt daraus sehr gut in kleinen, glasglänzenden Prismen. Schmelzpunkt 187°.

Prehnitylsäure, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}O_2H$. Das Prehnitol wurde durch 12stündiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.4 und 4 Vol. Wasser) am Rückflusskühler oxydirt. In dem erhaltenen Säuregemenge war nur eine einzige einbasische Säure vorhanden. Dieselbe wurde nach Reduction der Nitrosäuren mit Wasserdämpfen abdestillirt.

Die Prehnitylsäure ist ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol löslich. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt sie ausgezeichnet schön in sehr langen, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen, die bei 167.5° schmelzen. Sie ist ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, auch für sich unzersetzt destillirbar.

Das Calciumsalz, $(C_6H_2(CH_3)_3CO_2)_2Ca$ $(+4H_2O?)$, ist in Wasser nur mässig leicht löslich. Es bildet flache, durchsichtige Prismen, die sich hauptsächlich während des Verdampfens seiner Lösung, zu langstrahlig krystallinischen Krusten vereinigt, an der

Oberfläche ausscheiden. (Das lufttrockne Salz verlor bei 130° 15.50 pCt. Wasser. Berechnet für $4H_2O$: 16.43 pCt.)

Durch Destillation des Calciumsalzes mit überschüssigem Kalk wurde ein auch bei starker Abkühlung flüssig bleibender, bei ungefähr 170° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, der an dem sehr charakteristischen, bei 195—196° schmelzenden Amid seiner Sulfonsäure als Hemellithol erkannt wurde.

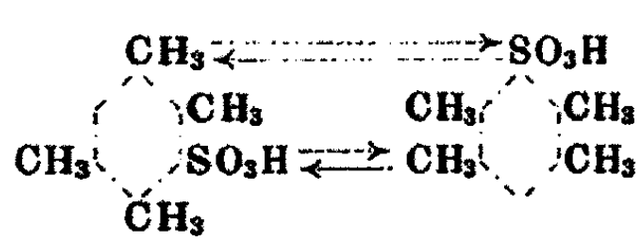
Die Prehnitylsäure ist also eine Hemellitholmonocarbonsäure, und zwar diejenige von der Constitution $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}O_2H$. Die zweite Hemellitholmonocarbonsäure habe ich früher[1]) in der *a*-Isodurylsäure (Schmelzp. 215—216°) erkannt.

Wie schon bemerkt, wurden aus dem Durol ausser der Prehnitolsulfonsäure zwei verschiedene Pseudocumolsulfonsäuren erhalten, deren Amide bei 170—172° und bei 110—116° schmolzen. (Vergl. die folgende Mittheilung.)

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf Durol führt also zu einem Abbau desselben zu Pseudocumol, andrerseits zu einem Aufbau von Hexamethylbenzol und gleichzeitig zur Bildung von Prehnitol.

Bei jenem Ab- und Aufbau kann man nicht umhin, sich der im Erfolg ähnlichen Einwirkung des Aluminiumchlorids zu erinnern, welches z. B. aus Pseudocumol, ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur, allmählich Durol und zugleich niedriger methylirte Benzole erzeugt.[2]) Ein näheres Verständniss der Reaction von Schwefelsäure auf Durol scheint freilich durch diese Analogie nicht angebahnt zu werden.

Die Ueberführung der Durolsulfonsäure in die isomere Prehnitolsulfonsäure lässt sich durch das folgende Diagramm ausdrücken:



Auch bei diesem Vorgang ist eine nähere Deutung, eine Zerlegung desselben in einfachere, aufeinanderfolgende Reactionen, einstweilen nicht möglich.

Hoffentlich wird das bereits begonnene Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Penta- und Hexamethylbenzol einiges Licht über die hier beschriebenen Vorgänge verbreiten.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1855.

[2]) Diese Berichte XVIII, 341.

Schon jetzt möchte ich übrigens auf einige aus den bisherigen Untersuchungen sich nothwendig ergebende Schlüsse hinweisen:

Von der Abspaltung der vierten Methylgruppe wird nicht direct das Durol selber betroffen, sondern erst die zunächst als Zwischenproduct daraus entstandene Durolsulfonsäure. Im ersten Falle müsste die gewöhnliche Pseudocumolsulfonsäure 1, 3, 4, 6 entstehen, während sich in Wirklichkeit gerade die beiden anderen Sulfonsäuren 1, 3, 4, 5 und 1, 3, 4, 2 bilden.

Das Prehnitol seinerseits entsteht nicht etwa aus zunächst gebildetem Hexamethylbenzol durch Wiederentziehung von Methylgruppen.

Pentamethylbenzol wird von concentrirter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur noch viel schneller als das Durol in andere Kohlenwasserstoffe übergeführt. Danach ist es selbstverständlich, dass es sich nicht unter den Producten der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol befindet. Aber auch als Zwischenproduct wird es bei dieser Einwirkung nicht gebildet. Die Körper nämlich, welche durch kalte Schwefelsäure aus Pentamethylbenzol unter Auftreten von schwefliger Säure erzeugt werden, sind Isodurol und ein fester, schön krystallisirbarer Kohlenwasserstoff, der bei 165° schmilzt, im Vacuum unzersetzt destillirbar ist und nach dem Ergebnisse der Analysen Octomethylanthracen sein kann. Beide Kohlenwasserstoffe entstehen nicht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol.

Die durch die vorstehende Arbeit gewonnene Bekanntschaft mit den Eigenschaften des Prehnitols lud dazu ein, diesen Kohlenwasserstoff einerseits in den Producten der durch Aluminiumchlorid vermittelten Methylirung der Xylole u. s. w., andrerseits in den um 200° siedenden Antheilen des Steinkohlentheeröls aufzusuchen. Die mit sehr erheblichen Mengen auf's Sorgfältigste durchgeführte Untersuchung ergab in beiden Fällen ein negatives Resultat. Bekanntlich hat vor Kurzem K. Schulze[1]) aus dem Steinkohlentheeröl einen festen Kohlenwasserstoff isolirt, welchen er für Durol hält, und Schulze's Vorschlag, diesen bisher schwer zugänglichen Kohlenwasserstoff aus Steinkohlentheeröl zu gewinnen, wird nicht verfehlen, bald weitere auf das Vorkommen von Durol im Theeröl bezügliche Erfahrungen zu veranlassen. Ich selber bin seit einiger Zeit beschäftigt, die gegen 200° siedenden Fractionen jedes mir zugänglichen Theeröls auf einen Gehalt an Durol zu untersuchen, konnte aber bisher niemals einen solchen constatiren.

Ein Grund dieses Misserfolgs konnte darin liegen, dass durch die vorgängige Behandlung des Kohlenwasserstoffgemenges mit gewöhnlicher Schwefelsäure das Durol möglicherweise schon vollständig in

[1]) Diese Berichte XVIII, 3032.

Prehnitolsulfonsäure u. s. w. übergeführt worden war. Ich habe deshalb die aus Theeröl vom Siedepunkt 180—210° durch anhaltendes Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure gelösten und in der im Fabrikbetrieb allgemein üblichen Weise durch Destillation im Wasserdampfstrom wieder abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe wiederholt mit grösster Sorgfalt fractionirt und auf das in Form seines Sulfamids leicht erkennbare Prehnitol untersucht, ohne indess Spuren dieses Kohlenwasserstoffs nachweisen zu können.

Ein Widerspruch könnte darin gefunden werden, dass nach meinen Beobachtungen das Durol schon von gewöhnlicher Schwefelsäure leicht in andere Kohlenwasserstoffe übergeführt wird, Schulze aber das Durol mittelst stärkster, rauchender Schwefelsäure ausschüttelte und durch Destillation im Dampfstrom unverändert abschied.

Jener Widerspruch ist indess nur ein scheinbarer. Wird gepulvertes Durol mit stärkster, rauchender Schwefelsäure unter Vermeidung wesentlicher Erwärmung geschüttelt, so löst es sich binnen wenigen Minuten, und auf vorsichtigen Zusatz von Eisstücken erstarrt die Lösung zu einem krystallinischen Brei von Duroldisulfonsäure. Diese ist viel beständiger als die Monosulfonsäure. Weder concentrirte noch verdünnte Schwefelsäure scheidet aus ihr in der Kälte Durol ab. Beim Destilliren ihrer Lösung im Wasserdampfstrom oder beim Erhitzen ihrer Salze mit Salzsäure auf 170° wird reines Durol wieder abgeschieden.

Ich habe die Duroldisulfonsäure bisher nicht eingehender untersucht, sondern nur ihr Amid $C_{10}H_{12}(SO_2 . NH_2)_2$ dargestellt. Dieses ist selbst in siedendem Alkohol sehr schwer löslich. Aus der heiss filtrirten und bis zur Trübung mit warmem Wasser versetzten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in glitzernden, fast mikroskopisch kleinen, wohlausgebildeten, derben Krystallen ab, die erst über 310° schmelzen. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° wird das Amid in normaler Weise in Schwefelsäure, Ammoniak und reines Durol gespalten.

Die Analyse ergab 21.77 pCt. Schwefel. (Berechnet 21.91 pCt.)

261. Oscar Jacobsen: Ueber Pseudocumolsulfonsäuren und Brompseudocumolsulfonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie in der vorstehenden Mittheilung angegeben wurde, entstehen bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol zwei Pseudocumolsulfonsäuren, von denen keine mit der aus Pseudocumol und Schwefelsäure erhaltenen (1, 3, 4, 6) identisch ist. Um jene beiden Säuren in grösserer Menge aus Pseudocumol zu gewinnen, habe ich Monobrom- resp. Dibrompseudocumol in Sulfonsäuren übergeführt und diese durch Behandlung mit Zinkstaub und Ammoniak entbromt.

Monobrompseudocumolsulfonsäure, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3H . \overset{6}{Br}$. Reines, krystallisirtes Monobrompseudocumol (Schmp. 73°, Sdp. 236—238°) wurde in warmer, schwach rauchender Schwefelsäure gelöst, die entstandene Sulfonsäure durch Wasserzusatz zur Krystallisation gebracht, ausgesogen und auf porösen Thonplatten getrocknet.

Monobrompseudocumolsulfonsaures Natrium, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3Na . \overset{6}{Br} + H_2O$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Beim Erkalten der heissen Lösung krystallisirt es sehr schön in glasglänzenden, flachen Nadeln oder Blättern.

Das Calciumsalz, $[C_6H(CH_3)_3BrSO_3]_2Ca + 3H_2O$, durch Versetzen der heissen, verdünnten Natriumsalzlösung mit Chlorcalcium erhalten, krystallisirt beim Erkalten als eine weiche, aus feinen Nadeln bestehende Masse, welche über 100° unter starker Volumenvergrösserung das Krystallwasser verliert. In kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Das Amid, $C_6H(CH_3)_3Br . (SO_2 . NH_2)$, ist leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt es als eine sehr voluminöse, weiche, aus feinen Nadeln bestehende Masse. Schmelzpunkt 186°. Das aus aus diesem Amid durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 170° abgesprengte Monobrompseudocumol schmolz wieder scharf bei 73° [1]).

Pseudocumolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3H$. Das gepulverte monobrompseudocumolsulfonsaure Natrium wurde in

---

[1]) Bekanntlich erhält man bei der Darstellung des Monobrompseudocumols stets ein flüssiges Nebenproduct. (Fittig u. Ernst, Ann. Chem. Pharm. 139, 187.) Ich habe grössere Mengen desselben durch oft wiederholtes starkes Abkühlen des zwischen 232 und 240° siedenden Hauptantheils möglichst vollständig von dem festen Brompseudocumol befreit. Die ölige Flüssigkeit, in der ich ein

viel wässrigem Ammoniak vertheilt und nach und nach mit Zinkstaub versetzt. Nach einigen Tagen war das schwer lösliche Salz verschwunden. Das Ganze wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, die ziemlich concentrirte Lösung zunächst mit wenig Chlorbaryum versetzt, um Spuren von Schwefelsäure und unveränderter Brompseudocumolsulfonsäure zu entfernen, dann das Filtrat heiss mit überschüssigem Chlorbaryum behandelt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem aus dünnen Schuppen oder Blättchen bestehenden Krystallbrei.

Das Baryumsalz, $(C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3)_2Ba$, ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Bei langsamem Erkalten krystallisirt es in büschelig vereinigten, dünnen Prismen. Wasserfrei.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3Na$ $(+ \frac{1}{2} H_2O?)$, löst sich ziemlich schwer in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser. Die heiss gesättigte Lösung des Salzes erstarrt beim Erkalten zu einem steifen, aus mikroskopischen Nadeln oder Blättchen bestehenden Brei. Auch aus verdünnter, heisser Lösung wird das Salz nur in sehr kleinen, zu warzenförmigen Gruppen vereinigten Krystallen erhalten. In dem bei Zimmertemperatur lufttrocken gewordenen Salz wurden 3.93 und 3.98 pCt. Wasser gefunden. (Berechnet für $\frac{1}{2}H_2O$: 3.90 pCt.)

Das Amid, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . (\overset{5}{S}O_2 . NH_2)$, ist leicht löslich in Alkohol. Die concentrirte, heisse, mit etwas Wasser versetzte Lösung erstarrt zu einem weichen, aus sehr feinen Prismen bestehenden Krystallbrei. Schmelzpunkt 172°. Das Amid stimmte in seinen Eigenschaften durchaus mit dem aus Durol erhaltenen, bei 170—172° schmelzenden Pseudocumolsulfamid überein.

Das Pseudocumenol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{O}H$, wurde aus dem sulfonsauren Natriumsalz durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gewonnen. Es ist fest. Beim Verdunsten seiner weingeistigen, bis fast zur Trübung mit Wasser versetzten Lösung krystallisirt es in langen Prismen. Von heissem Wasser wird es in nicht unerheblicher Menge gelöst und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen, haarfeinen Nadeln ab. Der Schmelzpunkt des zunächst schon bei 80—85° sich verflüssigenden Phenols wurde nach wiederholter Krystallisation aus Weingeist bei 95° constant. Siedepunkt 230—231° [1]).

Isomeres des letzteren vermuthete, lieferte bei der Behandlung mit schwach rauchender Schwefelsäure auffallenderweise nur dieselbe Monobrompseudocumolsulfonsäure, wie das feste Brompseudocumol. Durch Erhitzen ihrer Salze oder ihres bei 186° schmelzenden Amids mit Salzsäure auf 170° wurde ausschliesslich das feste, bei 73° schmelzende Brompseudocumol erhalten.

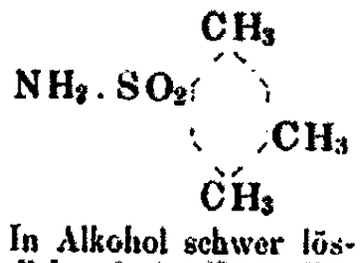
[1]) Siehe die vorige Mittheilung, Anm. 2.

Das Dibrompseudocumenol krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, langen, gelblich weissen Nadeln, die bei 152° schmelzen.

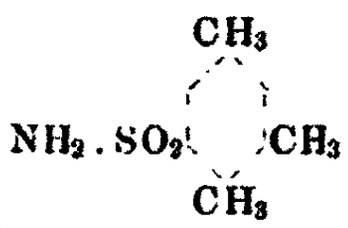
Die letzgenannten beiden Verbindungen wurden für die Bestimmung ihrer Constitution mit denjenigen verglichen, welche im hiesigen Laboratorium von Edler [1]) dargestellt waren. Sie waren mit denselben identisch. Nach wiederholtem Umkrystallisiren schmolz auch Edler's Pseudocumenol (1, 3, 4, 5) nicht bei 93°, sondern scharf bei 95°, und das Dibromderivat nicht bei 148—149°, sondern bei 152°.

Bei anhaltendem gelindem Schmelzen mit Aetzkali liefert das obige Pseudocumenol eine aus verdünntem Weingeist in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 187° schmelzende Oxyxylylsäure, deren Lösung sich mit Eisenchlorid intensiv violettblau färbt, und welcher danach die Formel $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}O_2H . \overset{5}{O}H$ beigelegt werden muss.

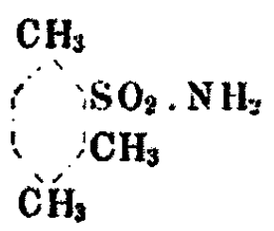
Da die Constitution der aus Pseudocumol und Schwefelsäure entstehenden Sulfonsäure der Formel $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{6}{S}O_3H$, die der oben beschriebenen Pseudocumolsulfonsäure, deren Amid bei 172° schmilzt, der Formel $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3H$ entspricht, so muss das zweite aus Durol erhaltene, bei 110° — 116° schmelzende Pseudocumolsulfamid sich von der Säure $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{S}O_3H$ ableiten:



In Alkohol schwer lösliche, derbe Krystalle. Schmelzp. 176°.



In Alkohol leicht lösliche, feine Prismen. Schmelzp. 172°.



In Alkohol äusserst leicht lösliche, kleine Nadeln. Schmelzp. 113°.

Aus der Sulfonsäure des Dibrompseudocumols muss, je nachdem letzterem die Formel $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{3}{B}r . \overset{6}{B}r$ oder $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r . \overset{6}{B}r$ zukommt, entweder dieselbe bromfreie Pseudocumolsulfonsäure erhalten werden, wie aus dem Monobrompseudocumol, oder aber diejenige, deren Amid schon bei etwa 113° schmilzt.

Der Versuch hat das Letztere ergeben.

Dibrompseudocumol, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r . \overset{6}{B}r$. Reines, krystallisirtes Monobrompseudocumol wurde in der Kälte bei Gaslicht

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 630.

mit der berechneten Menge Brom zusammengerieben, die anfangs verflüssigte, nach einigen Stunden wieder fest gewordene Masse zerrieben, mit Wasser gewaschen, mit Natronlauge durchgeknetet, wieder gewaschen und auf porösen Thonplatten getrocknet. Sie war ein Gemenge von Mono-, Di- und Tribrompseudocumol. Schramm[1]), welcher vor Kurzem das Dibromderivat darstellte, trennte es von den beiden anderen Producten durch blosse fractionirte Krystallisation aus Alkohol und fand den Schmelzpunkt bei 61.3°. Mir ist es nicht gelungen, selbst durch sehr oft wiederholte Krystallisationen das Dibrompseudocumol auch nur soweit vom Monobromderivat zu reinigen, dass der Schmelzpunkt innerhalb zweier Grade constant geblieben wäre, geschweige denn, dass sich derselbe auf zehntel Grade hätte angeben lassen.

Das Gemenge der drei Bromderivate wurde deshalb wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen. Den zwischen 292 und 300° übergehenden Hauptantheil, der noch erhebliche Mengen von Tribrompseudocumol enthielt, löste ich in warmem Petroleumäther. Durch abwechselndes Eindunsten und starkes Abkühlen dieser Lösung liess sich das Tribromderivat mit den ersten Krystallisationen vollständig entfernen. Das zuletzt ausgeschiedene Dibrompseudocumol wurde nochmals destillirt und aus Alkohol krystallisirt. Es schmolz nun constant zwischen 63 und 64° (aus seiner Sulfonsäure abgeschieden bei 63.5 — 63.7°. S. unten) und siedete ganz ohne Zersetzung bei 293 — 294°. Im Uebrigen zeigte es die von Schramm angegebenen Eigenschaften.

Dibrompseudocumolsulfonsäure, $C_6 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r . \overset{6}{B}r . \overset{2}{S}O_3H$. Das Dibrompseudocumol wird selbst von rauchender Schwefelsäure erst in so hoher Temperatur angegriffen, dass sehr starke Bräunung und reichliche Entwicklung von schwefliger Säure eintritt. Ich wandte deshalb Schwefelsäurechlorhydrin an, von welchem allmählich ein erheblicher Ueberschuss zu dem eben bis auf seinen Schmelzpunkt erwärmten Dibrompseudocumol hinzugefügt wurde. Die Einwirkung findet ohne erhebliche Bräunung und ohne erhebliche Salzsäureentwicklung statt. Sie verläuft indess keineswegs in einfachster Weise, d. h. es entsteht nicht ausschliesslich das Chlorid der Dibrompseudocumolsulfonsäure, sondern gleichzeitig dasjenige einer Monobrompseudocumolsulfonsäure und, ebenfalls in grosser Menge, Tribrompseudocumol.

Nach ein- bis zweistündiger, unter häufigem Umschütteln erfolgter Einwirkung wurde die Flüssigkeit in dünner Schicht der feuchten Luft

[1]) Diese Berichte XIX, 217.

ausgesetzt, bis das überschüssige Schwefelsäurechlorhydrin im Wesentlichen zersetzt war. Durch Zusatz von Eisstücken und Wasser wurde dann das Gemenge von Tribrompseudocumol und den beiden Sulfochloriden als unlösliche, weiche Masse ausgeschieden, diese mit Wasser gewaschen, dann mit überschüssiger, weingeistiger Natronlauge durchgeknetet und mit viel Wasser gekocht.

Das Ungelöste bestand wesentlich aus Tribrompseudocumol[1]). Aus der etwas eingekochten Lösung schied sich zunächst in kleinen Schuppen das Natriumsalz der Dibrompseudocumolsulfonsäure, dann aus den weiter concentrirten Mutterlaugen dasjenige einer Monobrompseudocumolsulfonsäure aus. Die beiden Salze lassen sich bei ihrer sehr verschiedenen Löslichkeit leicht vollständig von einander trennen.

Dibrompseudocumolsulfonsaures Natrium, $C_6.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{B}r.\overset{6}{B}r.\overset{2}{S}O_3Na$, ist selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Beim Eindampfen seiner Lösung scheidet es sich in sehr kleinen, silberglänzenden, wasserfreien Schuppen ab. Aus der sehr verdünnten, langsam erkaltenden Lösung erhält man es in kleinen, sternförmig vereinigten, flachen Prismen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

(Das aus dem Natriumsalz durch Erhitzen mit Salzsäure abgesprengte Dibrompseudocumol schmolz nach zweimaliger Krystallisation aus Weingeist ganz constant bei 63.5 bis 63.7°.)

Das Baryumsalz ist ein in kaltem Wasser fast unlöslicher, auch in siedendem sehr schwer löslicher, krystallinischer, wasserfreier Niederschlag.

Das Amid der Dibrompseudocumolsulfonsäure krystallisirt aus heissem Alkohol in zarten, rhombischen Blättchen, die erst über 250° unter vollständiger Zersetzung schmelzen.

Dem mit viel wässrigem Ammoniak übergossenen Natriumsalz wird durch allmählich eingetragenen Zinkstaub binnen einigen Tagen das Brom leicht entzogen.

Das so entstehende pseudocumolsulfonsaure Natrium, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{2}{S}O_3Na$, ist sehr leicht löslich. Seine heisse, concentrirte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus sehr kleinen Blättchen oder flachen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Es ist wasserfrei.

---

[1]) Durch wiederholtes Krystallisiren aus toluolhaltigem Alkohol und Destilliren im Vacuum konnte das Tribrompseudocumol völlig rein erhalten werden. Es schmilzt constant erst bei 233° (Thermometer ganz einlaufend), löst sich schwer in siedendem Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig, leicht in heissem Toluol oder Xylol.

Das daraus gewonnene Amid, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3(\overset{3}{S}O_2 . NH_2)$, erwies sich als identisch mit dem zweiten aus Durol erhaltenen Pseudocumolsulfamid. Es ist selbst in stark verdünntem Weingeist sehr leicht löslich, wird auch von heissem, namentlich ammoniakhaltigem Wasser reichlich aufgenommen. Die concentrirte, weingeistige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer aus kleinen, flachen Nadeln oder Blättchen bestehenden, weichen Krystallmasse. Schmelzpunkt 113°. (Nicht völlig scharf.)

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° lieferte das Amid reines Pseudocumol.

Das Pseudocumenol, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{O}H$, aus dem Natriumsalz durch Kalischmelzung gewonnen, ist fest. Aus seiner Lösung in Aether oder Petroleumäther krystallisirt es beim Verdunsten in langen Nadeln. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung. Schmelzpunkt 62°. Siedepunkt 232 — 234°.

Das monobrompseudocumolsulfonsaure Natrium, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r . \overset{3}{S}O_3Na + {}^1/_2 H_2O$, welches aus dem Dibrompseudocumol neben dem Salz der dibromirten Sulfonsäure entsteht, krystallisirt aus den Mutterlaugen des letzteren in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem mässig leicht löslich sind. In dem bei 10 — 15° lufttrocken gewordenen Salz wurden 2.93 und 3.02 pCt. Wasser gefunden. (Berechnet für ${}^1/_2 H_2O$: 2.90 pCt.)

Das Amid, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r . (\overset{2}{S}O_2 . NH_2)$, ist in Alkohol mässig leicht löslich. Aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt es in langen, feinen Nadeln. Schmelzpunkt 158°.

Bei der Entbromung des Natriumsalzes mit Zinkstaub und Ammoniak entstand das Salz der Pseudocumolsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{S}O_3H$. (Schmelzpunkt des Amids 113°).

Durch Salzsäure wurde bei 170° nicht das gewöhnliche, feste, sondern ein flüssiges Monobrompseudocumol abgespalten.

Dieses Monobrompseudocumol, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r$, siedet, wie das feste, bei 236 — 238°. Es wird bei — 10 bis — 15° nicht fest. Beim Lösen in warmer, schwach rauchender Schwefelsäure liefert es wieder die Sulfonsäure, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r . \overset{2}{S}O_3H$, und wird aus dieser durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder abgeschieden.

262. R. Otto und A. Rössing: Glatte Oxydation der Ester aromatischer Sulfinsäuren zu Sulfonsäureestern.

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

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor nicht sehr langer Zeit haben wir nachgewiesen [1]), dass bei Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf die Alkalisalze aromatischer Sulfinsäuren, neben geringen Mengen von alkylsulfonirten Ameisensäureestern und unter Austritt von Kohlendioxyd, den Sulfonen isomere Verbindungen entstehen, welche nach ihrem chemischen Verhalten nur als Ester der Sulfinsäuren angesehen werden können. Dem entsprechend liess sich z. B. das bei Wechselwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und benzolsulfinsaurem Natrium entstehende Product durch Kalilauge leicht in Alkohol und benzolsulfinsaures Kalium, durch Wasser fast ebenso leicht in Alkohol, Benzolsulfonsäure und Benzoldisulfoxyd — letztere die Spaltungsproducte der anfangs entstehenden freien Sulfinsäure — zerlegen, während das Aethylphenylsulfon, wie die »Monosulfone« [2]) überhaupt, bekanntlich jenen Agentien gegenüber völlig unveränderlich sind. Ferner konnte der Sulfinsäureester durch ein Gemisch von Zink und Salzsäure leicht zu Alkohol und Phenylsulfhydrat reducirt werden. Die Sulfone erleiden durch solchen nascirenden Wasserstoff keine Veränderung, sie werden nicht einmal durch rauchende Jodwasserstoffsäure, wie die Versuche von E. O. Beckmann dargethan haben [3]), reducirt. Eine ähnliche Stabilität, wie gegen die genannten Agentien, zeigen die Sulfone gegen Oxydantien, so dass sie z. B. selbst bei längerem Erhitzen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat kaum verändert werden. Ueber das Verhalten der Sulfinsäureester gegen Oxydationsmittel ist bislang nichts bekannt; es schien demnach angezeigt, dieser Frage, zur Vervollständigung unserer früheren Mittheilungen über jene Verbindungen, experimentell näher zu treten. Die betreffenden Versuche, über welche wir im Nachstehenden kurz berichten wollen, haben dargethan, dass sich die Sulfinsäureester leicht und glatt in Sulfonsäureester überführen lassen, wenn man auf je 3 Moleküle derselben in essigsaurer Lösung 2 Moleküle Kaliumpermanganat einwirken lässt.

---

[1]) Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren. II. Existenz der den Sulfonen isomeren Ester der Sulfinsäuren. Diese Berichte XVIII, 2493.

[2]) Vergl. Otto, Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Journ. f. prakt. Chem. N. F. XXX, 171.

[3]) Ueber die Oxydationsproducte der Dialkylsulfide und ähnlicher Verbindungen. Journ. f. prakt. Chem. N. F. XVIII, 439.

1. Oxydation des Benzolsulfinsäureesters zu Benzolsulfonsäureester.

7.8 g des Esters — richtiger des Gemisches von Benzolsulfinsäureäthyläther mit wenig Phenylsulfonameisensäureäther — wurden, etwa in dem 20fachen Volumen Eisessig gelöst, nach und nach und unter fortwährendem Umschütteln mit einer heiss gesättigten Lösung von 4.8 g Kaliumpermanganat in 25procentiger Essigsäure versetzt. Unter geringer Wärmeentwicklung wurde die Lösung sofort unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat reducirt. Die nach Hinzufügen des letzten Antheils des Oxydationsmittels schwach roth bleibende Flüssigkeit wurde durch einige Tropfen Alkohol entfärbt, mit dem mehrfachen Volumen Wasser verdünnt und dann ohne weiteres, zur Aufnahme des darin enthaltenen Oxydationsproductes, wiederholt mit Aether geschüttelt. Nachdem aus den vereinigten ätherischen Lösungen die reichliche Menge der darin übergegangenen Essigsäure durch Schütteln mit einer Lösung von Natriumcarbonat beseitigt war, wurde der Aether durch Destillation im Wasserbade entfernt. Es hinterblieb eine, dem Augenscheine nach, dem angewandten Sulfinsäureester entsprechende Menge eines schwach gelblich gefärbten Oeles, von schwachem, weinartigem Geruche, welches schwerer als Wasser war, sich darin nicht löste, wohl aber in jedem Verhältnisse mit Aether, Alkohol, Benzol gemischt werden konnte und sich in chemischer Hinsicht wie der zuerst von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit R. Schiller durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzolsulfonchlorid dargestellte Aethyläther der Benzolsulfonsäure[1]) verhielt.

Bei längerem Kochen mit wässriger Kalilauge löste sich das Product bis auf eine geringe Menge eines gelben Oeles[2]) auf. Die resultirende wässrige Lösung enthielt Aethylalkohol, welcher nach dem Abdestilliren mittelst der Jodoformreaction erkannt wurde, sowie benzolsulfonsaures Kalium. Dieses Salz liess sich durch siedenden absoluten Alkohol dem Salzrückstande entziehen, welcher bei dem Verdunsten der alkalischen Lösung nach der Uebersättigung mit Salzsäure resultirte. Es schied sich aus der Lösung beim Erkalten in kleinen glänzenden, wasserfreien Blättchen ab.

0.1575 g des bei 150° getrockneten Salzes geben 0.070 Ka_2SO_4 = 19.9 pCt. Kalium. $C_6H_5KaSO_3$ verlangt 19.9 pCt. Kalium.

Zur weiteren Identificirung wurde ein Theil des Salzes mit Phosphorpentachlorid (1 Molekül) behandelt. Es resultirte ein in Wasser

---

[1]) Diese Berichte IX, 1638.

[2]) Wahrscheinlich Producte, welche aus dem Phenylsulfonameisensäureäther des Ausgangsmaterials bei der Oxydation entstanden waren.

unlösliches Oel von den Eigenschaften des Sulfobenzolchlorürs. Durch wässriges Ammoniak liess sich dieses leicht in ein Amid verwandeln, welches, wie das Amid der Benzolsulfonsäure, bei 149° schmolz.

II. Oxydation des *p*-Toluolsulfinsäureesters zu *p*-Toluolsulfonsäureester.

Das Product der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf *p*-toluolsulfinsaures Natrium verhielt sich bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung dem entsprechenden Producte aus benzolsulfinsaurem Natrium ganz analog. Angewandt wurden 10 g des Toluolsulfinsäureäthers und 5.7 g Kaliumpermanganat. Die Menge des resultirenden Toluolsulfonsäureäthers entsprach, dem Augenscheine nach, der Menge des angewandten Sulfinsäureäthers. Das Oxydationsproduct bildete nach dem Umkrystallisiren aus Aether, wie der aus Toluolsulfonchlorid dargestellte Aether[1]), bei 32° schmelzende, dicke Säulen, die bei schwachem Erwärmen angenehm fruchtartig rochen, in Wasser sich nicht lösten, dagegen in Alkohol und nicht minder in Aether leicht löslich waren.

Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak löste sich der Sulfonsäureäther nach und nach auf; die Lösung enthielt neben Aethylalkohol (nach dem Abdestilliren mittelst der Jodoformreaction nachgewiesen) toluolsulfonsaures Ammonium. Das hieraus mittelst Kaliumcarbonat dargestellte Kaliumsalz krystallisirte aus heissem Alkohol in kleinen weissen, wasserfreien Blättchen, die in kaltem Alkohol fast unlöslich waren.

0.210 g des bei 150° getrockneten Salzes gaben 0.088 Ka_2SO_4 = 18.8 pCt. Kalium. $C_7H_7KaSO_3$ verlangt 18.6 pCt. Kalium.

Das aus diesem Salze mittelst Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorid schmolz bei 69°, krystallisirte aus Aether in ansehnlichen Tafeln und verhielt sich auch im Uebrigen wie das Chlorid der Paratoluolsulfonsäure. Durch wässriges Ammoniak liess es sich z. B. leicht in ein Amid verwandeln, welches, wie Paratoluolsulfonamid, bei 137° schmolz.

---

[1]) Vergl. Jaworsky, Zeitschr. f. Chem. 1865, 221 und Otto, ebendaselbst 1866, 657.

Nach den Messungen des Hrn. Dr. Fock im mineralogischen Institute des Hrn. Prof. Dr. Groth tritt der Aether monosymmetrisch auf und zeigt folgende krystallographischen Verhältnisse:

$$a : b : c = 1.2009 : 1 : 1.7379$$
$$\beta = 88° 39'.$$

Querverlängerte Prismen $r = (101) - P\infty$, $d = (10\bar{1}) + P\infty$, untergeordnet $a = (100)\infty P\infty$; am Ende $o = (111) - P$ und $x = (\bar{1}21) + P2$.

Nach den Ergebnissen dieser Versuche unterliegt es keinem Zweifel, dass sich die Ester aromatischer Sulfinsäuren, im Gegensatze zu den isomeren Sulfonen, auf dem Wege der Oxydation leicht und auch glatt in Sulfonsäureester verwandeln lassen. Die Bildung dieser Verbindungen aus den Producten der Wechselwirkung von sulfinsauren Salzen und Chlorkohlensäureäther ist ein neuer Beweis dafür, dass diese im Wesentlichen aus Sulfinsäureestern bestehen, und sie lässt letztere mehr als Abkömmlinge von der Formel: $S^{IV}(-O-R)(=O)(-OH)$ entsprechenden Sulfinsäuren, denn als solche von Säuren, deren Structur durch die Formel: $S^{VI}(-O-R)(=O)_2(-OH)$ ausgedrückt wird, erscheinen.

Versuche, durch Zuführung von Schwefel die Sulfinsäureester in Thiosulfonsäureester zu verwandeln, nach Gleichung:

$$RSO_2\{R + S = RSO_2\{RS,$$

behalten wir uns vor.

---

263. R. Otto und A. Rössing: Zur Kenntniss des Phenylsulfameisensäureäthyläthers (Phenylthiokohlensäureäthyläther).

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

(Eingegangen am 10. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Anfangsglied der Reihe der sulfalkylirten Fettsäuren mit aromatischen Alkylen, die Phenylsulfameisensäure (Phenylthiokohlensäure), ist bislang nicht bekannt. Da die Ester der höheren Säuren dieser Reihe den Arbeiten von Blomstrand und Claesson[1]) zu Folge sich leicht aus den Estern der Monohalogensubstitute der entsprechenden Fettsäuren und den Natriummercaptiden bilden, so durfte angenommen werden, dass der Aethyläther der Phenylsulfameisensäure sich aus dem Chlorameisensäureäthyläther (Chlorkohlensäureäther) und Phenylmercaptiden erzeugen lassen würde.

---

[1]) Diese Berichte IV, 717 und VIII, 120, auch Erlenmeyer und Lisenko, Zeitschr. f. Chem. und Pharm. 1862, 134.

Wir hielten die Anstellung dieses Versuches für werthvoll, nicht sowohl um dadurch die Analogie zwischen den Chlorameisensäureäther und den Aethern der Chlorsubstitute der höheren Fettsäuren nachzuweisen, sondern um zutreffendenfalls zu entscheiden, ob der Phenylsulfameisensäureäther sich auf dem Wege der Verseifung in Alkohol und Phenylsulfameisensäure, auf dem der Oxydation in Phenylsulfonameisensäureäther, wenn sich dabei Kohlensäure abspaltete, in Phenyläthylsulfon oder Phenylsulfinsäureäthyläther, bei weitergehender Oxydation aber in Phenylsulfonsäureäther überführen liesse. Der Ester der Phenylsulfonameisensäure ist bekanntlich, wie wir im vorigen Jahre mitgetheilt haben, in geringer Menge in dem Producte der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf benzolsulfinsaures Natrium enthalten, aber daraus nicht isolirt worden[1]).

Darstellung des Phenylsulfameisensäureäthers.

Chlorkohlensäureäthyläther und Zinkphenylmercaptid reagiren auf einander unter Bildung des Phenylsulfameisensäureäthers, schon wenn man sie in Benzol unter gewöhnlichem Drucke erhitzt:

$$(C_6H_5)_2 \left\{ \begin{matrix} Zn \\ S_2 \end{matrix} \right. + 2 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \right. = ZnCl_2 + 2 \left\{ \begin{matrix} SC_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} \right.$$

Zur Darstellung grösserer Mengen von Zinkphenylmercaptid vermischt man Thiophenol etwa mit dem 6fachen Volumen absoluten Alkohols und trägt in die Lösung unter Erwärmen derselben im Wasserbade am Rückflusskühler in kleinen Antheilen Zinkstaub ein, wobei sich das unter Wasserstoffentwicklung langsam entstehende Mercaptid wegen seiner Schwerlöslichkeit grösstentheils in Gestalt einer weissen voluminösen Masse abscheidet. Wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet, die dickbreiige Masse in Folge des Gehaltes an Zinkstaub einen Stich in's Graue angenommen hat und auch den penetranten Geruch nach Thiophenol nicht mehr zeigt, dann kocht man dieselbe etwa mit dem 10fachen Volumen absoluten Alkohols auf, trennt die Lösung durch ein Warmwasserfilter von dem Ungelösten (R), lässt erkalten, sammelt das dabei sich abscheidende Mercaptid in einem Filter, kocht mit der alkoholischen Mutterlauge das Ungelöste R von Neuem aus und wiederholt diese Operation mit dem jedesmaligem Filtrate vom Mercaptide so oft als sich dem zinkhaltigen Rückstande R noch Mercaptid entziehen lässt. Das so dargestellte Präparat ist nach dem Trocknen ein leichtes weisses, glanzloses Pulver, welches beim Liegen an der Luft einen schwachen Geruch nach Thiophenol zeigt, wahrscheinlich weil es dabei eine langsame Zersetzung erfährt. Zur Ueber-

[1]) Vergl. unsere Abhandlung: Beitrag zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren in Diesen Berichten XVIII, 2493.

führung des Mercaptids in den Ester erhitzt man dasselbe in dem mehrfachen Volumen wasserfreien Benzols mit der äquivalenten Menge (2 Mol.) Chlorkohlensäureäther am Rückflusskühler bis zum Verschwinden des penetranten Geruches dieser Verbindung.

Wenn dann in der Flüssigkeit noch unverändertes Mercaptid enthalten sein sollte — was immer der Fall zu sein scheint (s. u.) — so fügt man eine weitere, geringe Menge von Chlorkohlensäureäther hinzu, erhitzt von Neuem und fährt so fort, bis die Flüssigkeit eben schwach nach Chlorkohlensäureäther riecht und an Stelle des voluminösen Mercaptids eine zusammenhängende harzige, braune Masse von Chlorzink getreten ist, worauf man die Benzollösung klar abgiesst und der fractionirten Destillation unterwirft. Was dabei unter 120° übergeht, besteht fast aus reinem Benzol, der zwischen 120° und 190° übergehende Antheil (I), enthält als wesentlichen Bestandtheil das in reinem Zustande bei 172.5° siedende Thiophenol, die zwischen 190° und 230° sich ergebende Fraction (II) ist vorzugsweise Aethylphenylsulfid (Siedepunkt der reinen Verbindung 204°), während in dem die Hauptmenge des Reactionsproductes bildenden Destillate, welches sich zwischen 220° und 270° ergiebt (III) — bei dieser Temperatur ist Alles bis auf einen kleinen Antheil einer braunen, in der Kälte dickharzigen Masse übergegangen — der Phenylsulfameisensäureester enthalten ist. Er kann daraus leicht durch 1—2 malige fractionirte Destillation als eine gelbliche, unangenehm mercaptanartig riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit abgeschieden werden, welche bei 259—261° siedet, in Wasser untersinkt, sich darin nicht löst, wohl aber in jedem Verhältnisse in Aether, Alkohol und auch in Benzol löslich ist.

0.3614 g gaben 0.7805 g Kohlensäure und 0.1950 g Wasser, entsprechend 58.9 pCt. Kohlenstoff und 6.0 pCt. Wasserstoff.

Die Formel $\begin{matrix} SC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$ verlangt 59.3 pCt. Kohlenstoff und 5.5 pCt. Wasserstoff.

Zum Nachweise des Thiophenols in der Fraction I wurde dieselbe mit Ammoniakflüssigkeit übergossen und unter jeweiliger Erneuerung des verdunsteten Ammoniaks in flacher Schicht der Luft ausgesetzt, wobei sie sich nach und nach fast völlig in einen fast geruchlosen Krystallbrei verwandelte. Durch einmaliges Umkrystallisiren desselben aus heissem absolutem Alkohol, nach dem Abpressen zwischen Papier, resultirten kleine weisse Nadeln, die bei 60—61° schmolzen und auch die sonstigen Eigenschaften des Phenyldisulfids besassen.

Zum Nachweise des Aethylphenylsulfids in der Fraction II wurde der zwischen 195° und 210° siedende Antheil derselben zunächst, zur

Entfernung kleiner Mengen noch immer beigemengten Thiophenols, mit Kalilauge geschüttelt und das darin Unlösliche, welches nunmehr den specifischen Geruch des gemischten Sulfids zeigte, in Eisessig genau so der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen, wie der Eine von uns in seiner Abhandlung: Beiträge zur Lösung der Frage nach der Constitution der Sulfinsäuren, I [1]) angegeben hat. Das auf dem dort ebenfalls beschriebenen Wege isolirte starre und geruchlose Oxydationsproduct zeigte alle Eigenschaften des von Beckmann [2]) zuerst erhaltenen und später von dem Einen von uns aus benzolschwefligsaurem Natrium und Bromäthyl dargestellten Aethylphenylsulfons; es schmolz z. B. bei 41—42°.[3])

Hiernach verläuft die Reaction zwischen Chlorkohlensäuräthyläther und Zinkphenylmercaptid unter den angegebenen Bedingungen nicht glatt; es entstehen dabei neben dem Phenylsulfameisensäureäther, muthmasslich durch sich zunächst bildende Salzsäure, gewisse Mengen von Thiophenol und, wahrscheinlich in Folge von Kohlensäureabspaltung aus dem Phenylsulfameisensäureäther, auch von Aethylphenylsulfid. Der Versuch, durch Substitution des Bleimercaptids an Stelle der Zinkverbindung zu günstigeren Resultaten zu gelangen, hat keinen Erfolg gehabt. Auch so entstanden in Folge secundärer Reactionen Mercaptan und Aethylphenylsulfid, so dass, da die Reaction bei Anwendung des Bleimercaptids träger verläuft als bei Benutzung der Zinkverbindung, und da diese sich weit leichter im Zustande völliger Reinheit darstellen lässt als jene, die Verwendung des Zinkphenylmercaptids für den in Rede stehenden Zweck vor der der entsprechenden Bleiverbindung entschieden zu empfehlen ist[4]).

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1272.

[2]) Journ. f. pr. Chem. N. F. XVII, 458.

[3]) Zur Ergänzung der früheren unvollkommenen Angaben über die krystallographischen Eigenthümlichkeiten des Aethylphenylsulfons (Diese Berichte XIII, 1275) mögen die neueren sich hierauf beziehenden Mittheilungen von Hrn Dr. Fock bei dieser Gelegenheit einen Platz finden:

»Krystallsystem monosymmetrisch

$$a : b : c = 2.7200 : 1 : 1.4543$$
$$\beta = 86^{0}\ 33'.$$

Grosse gelbliche Krystalle, vorherrschend $b = (010) \infty \breve{P} \infty$, $o = (111) - P$, $\omega = (\bar{1}11) + P$, ferner: $a = (100) \infty P \infty$, $n = (210) \infty P 2$, $r = (101) - P \infty$, $x = (311) - 3P3$, $y = (321) - 3P\frac{3}{2}$.«

[4]) So gewinnt man z. B. selbst aus einem Disulfid enthaltendem Sulfhydrat nach der oben angegebenen Methode unmittelbar ein von der Verunreinigung

Verhalten des Phenylsulfameisensäuresters bei der Verseifung.

a) Durch fixe Alkalien und durch Wasser.

Einige Gramm der Verbindung wurden mit dem mehrfachen Volumen 25procentiger wässriger Natronlauge, die frei von Kohlensäure war, 3—4 Stunden im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt, worauf das auf der alkalischen Flüssigkeit —f— schwimmende Oel abgehoben und der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Der grösste Theil desselben siedete zwischen 203° und 207°, zeigte den eigenthümlichen Geruch des Aethylphenylsulfids und gab dem entsprechend bei der Oxydation in essigsaurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat bei 40—41° schmelzendes Aethylphenylsulfon. Die alkalische Flüssigkeit —f— wurde nun mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung sowie Trübung eintrat und sich zugleich der charakteristische Geruch nach Thiophenol entwickelte. Die nun wieder mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzte Flüssigkeit schied beim Stehen an der Luft nach und nach das Mercaptan in Gestalt von Disulfid aus (Schmelzpunkt desselben nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol 60—61°). Das Destillat der von dem letzteren getrennten ammoniakfreien Flüssigkeit gab sehr deutlich die Jodoformreaction und, nach der Behandlung mit Chromsäure, nochmaliger Destillation u. s. w., mit arseniger Säure Kakodylgeruch, enthielt also Aethylalkohol.

Hieraus ergiebt sich, dass der Phenylsulfameisensäureäther bei der Verseifung mittelst Natronlauge im Wesentlichen in kohlensaures Salz und Aethylphenylsulfid zerlegt wird:

$$\begin{matrix} SC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2KaOH = Ka_2CO_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S + H_2O,$$

dass aber daneben auch etwas Phenylsulfhydrat und Aethylalkohol entstehen:

$$\begin{matrix} SC_6H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + 2KaOH = Ka_2CO_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\} S + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

---

freies Zinkmercaptid, da der Zinkstaub auch dass Disulfid in Mercaptid verwandelt:

$$(C_6H_5)_2S_2 + Zn = \left.\begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ Zn \end{matrix}\right\} S_2$$

(vergl. R. Otto, Diese Berichte X, 939).

Vielleicht erhält man bei Anwendung von Natriummercaptid eine glattere Reaction; wir haben den Versuch nicht gemacht, weil sich dieses Mercaptid noch schwieriger rein darstellen lässt, als die Bleiverbindung.

Ein zweiter Versuch, wobei statt der Natronlauge Kalilauge zur Verseifung diente, führte zu dem gleichen Resultate. Ebenso resultirten bei der Verseifung mittelst Wassers Kohlensäure, Aethylphenylsulfid, Phenylsulfhydrat und Alkohol. Die Zerlegung des Esters durch Wasser allein gelang aber erst bei mehrstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre auf beiläufig 230°.

Salomon hat in seiner Abhandlung: Ueber die Schwefelkohlensäureäther[1]) u. A. angegeben, dass der Aethylthiokohlensäureäthyläther (Aethylsulfameisensäureäthyläther)[2]) durch Alkalien völlig in Carbonat, Aethylalkohol und Mercaptan zerlegt werde. Da es uns unwahrscheinlich schien, dass sich dieser Aether abweichend von dem unsrigen verhalten d. h. bei der Verseifung kein Aethylsulfid geben sollte, so haben wir etwa 10 g des Salomon'schen Esters[3]) in geschlossener Röhre 4 Stunden mit concentrirter Kalilauge erhitzt und dann das auf dieser schwimmende Oel nach dem Abheben der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem zwischen 35 und 40° der grösste Theil desselben übergegangen war (Aethylmercaptan siedet bei 36.2°), stieg das Thermometer schnell bis auf 85°, worauf bis etwa 92° einige Tropfen eines gelblichen Productes destillirten, welches, in Alkohol gelöst, auf Zusatz einer weingeistigen Sublimatlösung sofort einen weissen, krystallinischen Niederschlag gab, der, nach dem Waschen mit Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bei 88 bis 89° schmolz.

Hiernach darf man wohl annehmen, dass der fragliche Körper Aethylsulfid war, welches bei 91° siedet und mit Sublimat eine schwer lösliche Verbindung eingeht, deren Schmelzpunkt bei 90° angegeben wird. Somit verhält sich der Aethylsulfameisensäureäther bei der Verseifung dem Phenylsulfameisensäureäther analog, nur mit dem Unterschiede, dass er dabei vorwiegend Alkohol und Sulfhydrat, nur kleine Mengen von Sulfid liefert, während umgekehrt der Phenylsulfameisensäureäther hauptsächlich das dem Aethylsulfide in jenem Falle entsprechende gemischte Sulfid, Aethylphenylsulfid, giebt. Wie der Aethylsulfameisensäureäther werden sich wohl auch die sonst noch von Salomon beschriebenen, jenem entsprechenden Ester bei der Verseifung verhalten.

b) Durch Ammoniak.

Einige Gramm des Esters wurden 3—4 Stunden mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohre auf 120—130° erhitzt. Nachdem von der resultirenden Flüssigkeit der grösseste Theil des Alkohols

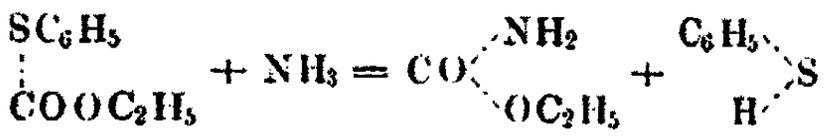
---

[1]) Journ. pr. Chem. (N. F.) VI, 433.
[2]) Aus Chlorkohlensäureäther und Natriummercaptid.
[3]) Originalpräparat.

bei gelinder Wärme abgedunstet war, wurde dieselbe mit Wasser vermischt. Dabei schied sich ein Oel aus, welches in der oben erörterten Weise als ein Gemisch von Phenylsulfhydrat mit wenig Aethylphenylsulfid erkannt wurde.[1]) Die wässrige, von diesen getrennte Flüssigkeit wurde nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat enthielt Urethan, welches aus der wässrigen Flüssigkeit mittelst Aether aufgenommen, beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Gestalt weisser Blättchen zurückblieb, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether bei 48—49° schmolzen.

Dem im Wasserbade zur Trockne gebrachten Destillationsrückstande entzog absoluter Alkohol wenig eines Körpers, welcher an seinem Verhalten gegen Quecksilberoxydnitrat, Salpetersäure und Oxalsäure u. s. w. als Harnstoff erkannt wurde.

Auf Grund dieser Ergebnisse darf man annehmen, dass der Thioäther sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak hauptsächlich nach Gleichung:

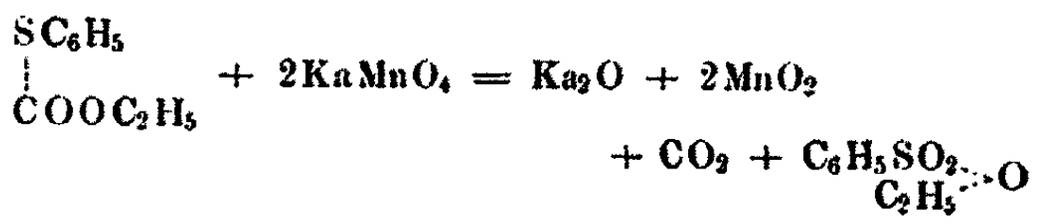


in Urethan und Thiophenol spaltet, wovon ersteres zum geringen Theile weiter in Harnstoff und Alkohol übergeführt wird.

Das Vorkommen einer kleinen Menge von Aethylphenylsulfid unter den Zersetzungsproducten weist aber auch darauf hin, dass gleichzeitig eine geringe Menge des Thioesters, wie durch Wasser und fixe Alkalien, unter Kohlensäureabspaltung zerlegt wird.

Verhalten des Phenylsulfameisensäureesters bei der Oxydation.

Um zu entscheiden, ob sich der Ester durch Kaliumpermanganat gemäss der Gleichung:



in Benzolsulfonsäureäther überführen lässt, wurden 4.3 g (1 Molekül) der Verbindung in Eisessig gelöst und nach und nach mit 7.5 g (2 Moleküle) des Permanganats unter ganz gelindem Erwärmen versetzt. Unter lebhafter, sofort eintretender Kohlensäureentwickelung (durch

---

[1]) Zur Trennung in seine Bestandtheile wurde das Oel zunächst mit Kalilauge behandelt; in dieser löst sich das Mercaptan, nicht das gemischte Sulfid auf.

Kalkwasser nachgewiesen) fand augenblickliche Reduction des Oxydationsmittels statt. Wie in der vorstehenden Abhandlung beschrieben, wurde die Flüssigkeit, nachdem der letzte Antheil des Permanganats zugefügt und dann mit Wasser verdünnt war, mit Aether geschüttelt u. s. w. Dieser hinterliess beim Verdunsten etwa 3.7 g eines gelben Oeles, welches keine Spuren von Benzolsulfonsäureäther enthalten konnte, da es bei längerem Erhitzen mit Kalilauge unter gewöhnlichem Drucke nur zum geringsten Theile sich löste und dabei in die alkalische Lösung kein benzolsulfonsaures Salz überging. Da diese aber etwas Thiophenol enthielt und auch Aethylalkohol, so ist es höchst wahrscheinlich, dass das fragliche Oel grösstentheils aus unzersetztem, unter gewöhnlichem Drucke kaum verseifbarem Phenylsulfameisensäureester bestand, wonach denn das Oxydationsmittel nicht glatt einwirkte, sondern einen Theil des Esters völlig oxydirte, den Rest aber unberührt liess. Dass der Weg jener Peroxydation über das Aethylphenylsulfon gehe:

$$\begin{matrix} S\,C_6H_5 \\ \vdots \\ C\,O\,O\,C_2H_5 \end{matrix} + O_2 = CO_2 + \begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ \vdots \\ H_5C_2 \end{matrix},$$

ist schon in Anbetracht dessen mindestens sehr unwahrscheinlich, dass bei dem Versuche jeder einzelne Antheil des Permanganates fast momentan reducirt wurde und die Sulfone diesem Oxydationsmittel gegenüber bekanntermaassen recht beständige Verbindungen darstellen.

Bei einem zweiten Versuche reducirten 4.5 g des Esters in essigsaurer Lösung 17 g Kaliumpermanganat. Aether entzog der resultirenden Flüssigkeit nur eine Spur eines gelblichen Oeles und in der wässrigen Lösung war eine reichliche Menge von benzolsulfonsaurem Kalium enthalten. Die nach dem Verdunsten derselben zur Trockne bleibende Salzmasse wurde zur Isolirung jenes Salzes mit concentrirter Salzsäure übergossen, von Neuem eingedunstet und dem trocknen, nunmehr aus Chlorkalium und benzolsulfonsaurem Kalium bestehenden Rückstande letzteres Salz durch siedenden Alkohol entzogen.

0.523 g des lufttrocknen Salzes gaben 0.232 pCt. Ka_2SO_4 = 19.86 pCt. Kalium.

$C_6H_5SO_3Ka$ verlangt 19.89 pCt. Kalium.

Weitere Versuche zur Ueberführung des Phenylsulfameisensäureesters auf dem Wege der Oxydation in Phenylsulfonameisensäureester und in Phenylsulfinsäureester oder das diesem isomere Sulfon anzustellen, erschien uns nach den Ergebnissen der erörterten Versuche überflüssig.

264. R. Otto und A. Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfonsäureester.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In den von dem Einen von uns zur Kenntniss der Alkyldisulfoxyde — speciell des Tolyldisulfoxyds, Phenyldisulfoxyds und Aethyldisulfoxyds — veröffentlichten Abhandlungen[1]), denen in Gemeinschaft mit Schülern, beziehungsweise einem seiner damaligen Assistenten unternommene Versuche zu Grunde gelegt wurden, ist u. A. behauptet worden, dass jene Verbindungen bei der Einwirkung von Alkalien im Wesentlichen nach der Gleichung:

$$2\,\left.\begin{matrix}RSO_2\\R\end{matrix}\right\}S + H_2O = \left.\begin{matrix}RSO_2\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}RSO_2\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S_2$$ [2])

in Sulfonsäuren, Sulfinsäuren und Disulfide zerlegt würden. Als es demselben gelang, auf dem Wege der Synthese aus den Alkalisalzen Thiosulfonsäuren und den Halogenverbindungen von Alkylen den von Nachweis dafür zu liefern, dass die in Rede stehenden Disulfoxyde Ester jener Thiosäuren seien[3]) — eine Annahme, zu der schon früher das Studium der Zersetzungsproducte der Disulfoxyde geführt hatte — und als er, um die Identität der synthetisch erhaltenen Verbindungen mit den nach den früher bekannten Methoden, z. B. durch Behandlung der Alkyldisulfide mit geeigneten Oxydationsmitteln dargestellten Verbindungen darzuthun, auch das Verhalten jener bei der Verseifung untersuchte, zeigte sich, dass dabei keine Sulfonsäuren resultirten.

Dieses veranlasste ihn, die früheren, hier in Betracht kommenden Angaben von Neuem experimentell in Gemeinschaft mit Hrn. Rössing zu controlliren. Es sei uns gestattet, im Nachstehenden über die wichtigeren Versuche kurz zu berichten, welche, wie wir meinen, zur endgültigen Lösung der Frage nach dem Verlaufe jener Reaction geführt haben.

[1]) Es sind dieses, soweit sie hier in Betracht kommen, die folgenden: R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber: Ueber Toluolbisulfoxyd und Toluolsulfür. Ann. Chem. Pharm. CL, 101. C. Pauly und R. Otto: Neue Bildungsweisen des Benzoldisulfids und Paratoluoldisulfoxyds. Diese Berichte IX, 1639. C. Pauly und R. Otto: Zur Kenntniss des Benzoldisulfoxyds und Paratoluoldisulfoxyds. Diese Berichte X, 2181. C. Pauly und R. Otto: Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogen. Disulfoxyde des Benzols und Toluols. Diese Berichte XI, 2070. C. Pauly und R. Otto: Ueber die Zerstetzung des Aethyldisulfoxyds durch Kaliumhydroxyd. Diese Berichte XI, 2073.

[2]) R ein einwerthiges Alkyl bedeutend.

[3]) R. Otto: Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde. Diese Berichte XV, 121.

A. Verseifung des Thiobenzolsulfonsäurephenyläthers (Benzoldisulfoxyd).

Versuch I. 30 g des Aethers wurden im Kolben am Rückflusskühler unter häufigem Umschütteln mit 25 procentiger wässriger Kalilauge auf etwa 95° erwärmt, bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war und der letzte Antheil der nach und nach zugefügten Lauge der Flüssigkeit eine dauernde alkalische Reaction verliehen hatte.

Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, das vom Ungelösten — U — abgehende Filtrat mit Kohlensäure, bis zur Ueberführung des Aetzkalis in Carbonat, behandelt und dann, anfangs unter lebhaftem Sieden, zur Trockne gedunstet.

Bei dem Einleiten der Kohlensäure trübte sich die Flüssigkeit schwach und nahm den unangenehmen, die Gegenwart von Phenylsulfhydrat kennzeichnenden Geruch an, in Folge davon, dass die geringe Menge von Phenylmercaptid, die in ihr enthalten war (s. unten), sich unter Freiwerden von Thiophenol zersetzte. Letzteres verflüchtigte sich beim Eindunsten der Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen. Der Salzrückstand wurde nun mit siedend heissem absolutem Alkohol so oft ausgezogen, bis alles organische Salz in Lösung übergeführt war, das Ungelöste nur noch aus Kaliumcarbonat bestand.

Das aus der alkoholischen Lösung nach dem Verjagen des Alkohols bleibende Salz wurde zur Beseitigung der noch vorhandenen geringen Mengen von Kaliumcarbonat nochmals in der kleinsten Menge siedenden absoluten Alkohols aufgenommen und dann auf dem Wege der fractionirten Krystallisation in drei Antheile zerlegt. Die Analyse ergab, dass jeder derselben lediglich aus benzolschwefligsaurem Kalium bestand, dass benzolsulfonsaures Salz in nachweisbarer Menge darin nicht vorhanden war.

Antheil I. 0.331 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.045 g H_2O und gaben 0.127 g Ka_2SO_4.

Antheil II. 0.309 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.043 g H_2O und gaben 0.123 g Ka_2SO_4.

Antheil III. 0.283 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.046 g H_2O und gaben 0.115 g Ka_2SO_4.

	Berechnet für Formel $C_6H_5SO_2Ka + 2H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
Ka	18.1	18.3	17.9	18.2 pCt.
H_2O	16.7	16.4	17.1	16.2 »

	Berechnet für Formel $C_6H_5SO_2Ka$	Gefunden I.	II.	III.
Ka	21.7	21.9	21.5	21.7 pCt.

Das entsprechende benzolsulfonsaure Salz ist wasserfrei und enthält 19.8 pCt. Kalium.

Das unlösliche Product der Verseifung des Thioäthers — U — war, wie das in der Lauge lösliche, ein einheitlicher Körper. Es bestand aus Phenyldisulfid. Durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol wurde es in mehrere Antheile zerlegt, die sämmtlich den Schmelzpunkt jener Verbindung — 61° — und auch deren sonstige Eigenschaften zeigten.

Versuch II. 70 g des Thioäthers (4 Mol.) wurden mit 50 g Barythydrat — etwas mehr als 2 Mol. $BaH_2O_2 + 8H_2O$ [1]) — in Wasser verseift. Das in Wasser unlösliche Product der Verseifung erwies sich als ein Gemenge von Phenyldisulfid mit unverändertem Thioäther. Letzterer konnte auf dem Wege der fractionirten Krystallisation von dem Disulfide getrennt werden. Er war wegen seiner leichteren Löslichkeit in den letzten alkoholischen Mutterlaugen von jener Verbindung enthalten, krystallisirte in kurzen dicken Prismen oder Zwillingen, die dem monosymmetrischen Systeme angehörten, bei 45° schmolzen, sich durch Zinkstaub in benzolsulfinsaures Zink und Zinkphenylmercaptid spalten liessen und auch im Uebrigen die Eigenschaften des sogen. Benzoldisulfoxyds zeigten.

0.3260 g der Verbindung gaben bei der Verbrennung 0.6824 g CO_2 und 0.1195 g H_2O, entsprechend 57.1 pCt. C und 4.1 pCt. H. $C_{12}H_{10}S_2O_2$ verlangt 57.6 pCt. C und 4.0 pCt. H.

0.3680 g des Phenyldisulfids (dritte Krystallisation) gaben 0.2425 g CO_2 und 0.1580 g H_2O, entsprechend 65.9 pCt. C und 4.7 pCt. H. $C_{12}H_{10}S_2$ verlangt 66.1 pCt. C und 4.5 pCt. H.

Das in der wässrigen Lösung, neben kleinen Mengen von Mercaptid, enthaltene Baryumsalz wurde durch fractionirte Krystallisation (NB! nach Behandlung der Lösung mit Kohlensäure u. s. w. zur Beseitigung des Mercaptids) in vier Theile zerlegt, von welchen jeder die Eigenschaften und die Zusammensetzung des benzolsulfinsauren Baryums besass.

I. 0.744 g des lufttrocknen Salzes erster Krystallisation gaben 0.4130 g $BaSO_4$.
II. 0.2965 g des lufttrocknen Salzes zweiter Krystallisation gaben 0.1650 g $BaSO_4$.
III. 0.2360 g des lufttrocknen Salzes dritter Krystallisation gaben 0.130 g $BaSO_4$.
IV. 0.2105 g des lufttrocknen Salzes aus der letzten Mutterlauge gaben 0.1140 g $BaSO_4$.

Ber. nach der Formel $(C_6H_5SO_2)_2Ba$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
Ba	32.7	32.6	32.7	32.7	32.7 pCt.

[1]) Berechnet 44.1 g.

Lufttrocknes benzolsulfonsaures Baryum enthält 29.2 pCt. Baryum, entsprechend der Formel $(C_6H_5SO_3)_2Ba + H_2O$.

Versuch III. Bei diesem Versuche wurden 20 g Thioäther mit 20 g Aetzkali und 25 g Wasser in geschlossener Röhre bei 100° verseift. Beim Oeffnen der erkalteten Röhre war kein Druck vorhanden. Die wässrige Lösung enthielt 18.9 g wasserfreies benzolsulfinsaures Kalium. Zur Bestimmung desselben wurde sie, nach der mechanischen Beseitigung des Phenyldisulfids, mit Kohlensäure gesättigt, dann zur Trockne gedunstet, der Rückstand in heissem absolutem Alkohol aufgenommen, die Lösung verdampft, der nun sich ergebende Rückstand bis zur Gewichtsconstanz bei 130° getrocknet und dann gewogen. Ein Theil desselben wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und analysirt.

0.348 g des so resultirenden, bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.1667 Ka_2SO_4 = 21.5 pCt. Ka. $C_6H_5SO_2Ka$ verlangt 21.7 pCt. Kalium.

Die Menge des bei dem Versuche erhaltenen Phenyldisulfids, durch directe Wägung des von der wässrigen Lösung getrennten Productes nach dem Trocknen über Schwefelsäure bestimmt, betrug 4.7 g.

Auf Grund dieser Versuche darf behauptet werden, dass bei der Verseifung des Thiobenzolsulfonsäurephenyläthers, ausser geringen Mengen von Thiophenol, nur Phenyldisulfid und benzolsulfinsaures Salz, aber kein benzolsulfonsaures Salz entstehen, und dass die Reaction gemäss der Gleichung:

$$3\left\{\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + 2H_2O = 4C_6H_6SO_2 + [C_6H_5]_2S_2$$

sich vollzieht. Hiernach hätten 20 g des Thioäthers bei der Verseifung mit Aetzkali 5.8 g Disulfid und 19.2 g sulfinsaures Kalium geben müssen. Bei dem Versuche III wurden, genügend übereinstimmend mit diesem Postulate, 4.7 g Disulfid und 18.9 g des Salzes erhalten.

Der obigen Gleichung entsprechend sind zur Verseifung von 3 Mol. des Thioäthers 2 Mol. Barythydrat erforderlich. Da bei dem Versuche II auf 2 Mol. der Base aber 4 Mol. des Esters angewandt wurden[1]), so erklärt es sich, wesshalb ein Theil der Verbindung unzersetzt bleiben musste.

Was endlich den Verlauf der Reaction anbelangt, so denken wir uns denselben in folgender Weise. Wir nehmen an, dass zunächst gemäss der Gleichung:

$$2\left\{\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S + 2H_2O = 3C_6H_6SO_2 + C_6H_6S \quad (I)$$

---

[1]) Es leitete uns dabei die später erst als irrthümlich sich herausstellende Annahme, dass das Disulfoxyd nach Gleichung:

$$2C_{12}H_{10}S_2O_2 + H_2O = C_6H_6SO_3 + C_6H_6SO_2 + [C_6H_5]_2S_2$$

zerlegt werde (s. oben).

aus 2 Mol. Thioäther 3 Mol. Sulfinsäure und 1 Mol. Sulfhydrat entstehen, und dass durch Wechselwirkung des letzteren und je 1 Mol. unzersetzten Thioäthers, nach Gleichung:

$$C_6H_5SO_2\}S + C_6H_5\}S = C_6H_6SO_2 + [C_6H_5]_2S_2 \quad (II)$$

ein weiteres Mol. Sulfinsäure und ein Mol. Disulfid sich bilden, wonach aus 3 Mol. Thioäther 4 Mol. Sulfinsäure und 1 Mol. Disulfid hervorgehen müssen, was in der That der Fall ist, wie aus Versuch III sich ergiebt. Dass bei der Verseifung des Thioäthers die der Gleichung II entsprechende Reaction stattfinden kann, geht daraus hervor, dass beim Zusammenbringen alkoholischer Lösungen von Benzoldisulfoxyd und Natriumphenylmercaptid schon in der Kälte sich Disulfid und Benzolsulfinsäure bildet, wie sich ganz analog, nach Erfahrungen, die wir schon früher gemacht haben[1]), Zinkphenylmercaptid und Benzoldisulfoxyd zu Disulfid und Benzolsulfinsäuren Zink umsetzen, wenn sie in Alkohol zusammentreffen.

Die kleinen Mengen von Mercaptid endlich anlangend, so sind diese die Producte einer secundären Reaction. Sie bilden sich aus dem Disulfide unter der Einwirkung des Alkalis, neben einer entsprechenden Menge sulfinsauren Salzes, nach Gleichung:

$$2(C_6H_5)_2S_2 + 2H_2O = 3C_6H_6S + C_6H_6SO_2,$$

wie richtig schon früher angenommen wurde. Da aber das Disulfid dieser Reaction nur in ganz verdünnter Lösung völlig unterliegt, concentrirte Alkalilaugen dasselbe kaum angreifen, so konnten begreiflich unter den Bedingungen, welche bei der Verseifung des Thioäthers obwalteten, nur geringe Mengen von Mercaptid entstehen[2]). Dass bei der Verseifung mit Barythydrat etwas grössere Mengen jener Verbindung resultirten, als bei der Zerlegung mit Aetzkali, erklärt sich dadurch, dass bei jener mehr Wasser zugegen war, als bei dieser[3]).

---

[1]) A. a. O. Mit freiem Mercaptan, z. B. Aethylsulfhydrat, setzt sich das Disulfoxyd in entsprechender Weise um. A. a O.

[2]) Vergl. die betr. Angaben in diesen Berichten X, 2184.

[3]) Es ist wohl interessant genug, um hier kurze Erwähnung zu verdienen, dass ein Präparat grosser Krystalle reinen Benzoldisulfoxyds nach monatelangem Liegen unter einer lose bedeckenden Glasglocke in meinem Privatlaboratorium völlig verändert erschien. Die Krystalle waren grösstentheils zerfallen und in ein hellgelbes, schwefelartiges Pulver verwandelt. Bei der Verseifung des so zersetzten Präparates mit Barythydrat resultirte ein in Wasser unlöslicher gelblichweisser Körper, ein Gemisch von wenig Toluoldisulfid mit viel einer Verbindung, die in siedendem Alkohol, ja selbst in siedendem Eisessig kaum etwas löslich war. Diese Verbindung enthielt Schwefel, sinterte bei etwa 140° zusammen und war bei etwa 170° völlig geschmolzen. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verbrannte sie mit stark russender Flamme

B. Verseifung des Parathiotolylsulfonsäuretolyläthers.

Dieser Ester, das sog. Toluoldisulfoxyd [1]), verhält sich bei der Verseifung der entsprechenden Benzolverbindung ganz analog, zerfällt dabei in Paratolyldisulfid (Schmelzpunkt 41°) und paratoluolsulfinsaures Salz, gemäss der Gleichung:

$$3\left\{\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\}S + 2H_2O = (C_7H_7)_2S_2 + 4C_7H_8SO_2.$$

Daneben bilden sich in Folge secundärer Reaction aus dem Disulfide geringe Mengen von Toluolsulfhydrat, natürlich in Form von Mercaptid. Sulfonsaures Salz entsteht bei der Verseifung nicht.

15 g des Esters wurden mit der gleichen Menge Aetzkali in etwa 25 g Wasser in geschlossener Röhre bei 100° verseift. Beim Oeffnen derselben nach dem Erkalten war kein Druck vorhanden. Der Inhalt der Röhre wurde wie der bei Versuch III aus der entsprechenden Benzolverbindung erhaltene verarbeitet. Es resultirten etwa 4 g Disulfid und 13.3 g toluolsulfinsaures Kalium. Nach obiger Gleichung hätten die angewandten 15 g des Thioäthers 4.4 g Disulfid und 14 g sulfinsaures Salz geben müssen.

Das bei dem Versuche entstandene Kaliumsalz war einheitlich. Ein kleiner Theil desselben wurde in heissem absolutem Alkohol aufgenommen. 0.270 g des aus dieser Lösung durch Verdunsten derselben bis fast zur Trockne gewonnenen Salzes gaben nach dem Trocknen bei 130° 0.1198 g Ka_2SO_4, entsprechend 20.0 pCt. Kalium. $C_7H_7SO_2Ka$ verlangt 20.1 pCt. Kalium. Das aus absolutem Alkohol erhaltene unter Ausstossen von mercaptanähnlich riechenden Dämpfen und hinterliess eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Sollte hier nicht ein anhydridartiger Körper vorgelegen haben? (cf. J. Rosenberg: Ueber die Anhydride aromatischer Sulfonsäuren; diese Berichte XIX, 652). Bei der Verseifung des zersetzten Disulfoxyds entstand ausser den erwähnten Körpern nur noch benzolsulfinsaures Baryum.

[1]) Bei Durchsicht seiner Aufzeichnungen findet der Eine von uns, dass er früher einmal Versuche angestellt hat, das Toluoldisulfoxyd glatt auf dem Wege der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat aus Toluoldisulfid in essigsaurer Lösung darzustellen auf Grund der Gleichung:

$$3(C_7H_7)_2S_2 + 4KaMnO_2 = 4MnO_2 + 2Ka_2O + 3\left\{\begin{matrix} C_7H_7SO_2 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\}S.$$

Die Versuche ergaben, dass dabei ein Theil des Disulfids intakt bleibt, während der Rest zu Toluolsulfonsäure oxydirt wird. Toluoldisulfoxyd konnte unter den Oxydationsproducten gar nicht nachgewiesen werden. Hiernach empfiehlt sich immer noch die Darstellung der Verbindung aus Toluolsulfinsäure, durch Erhitzen mit Wasser. Diese Methode giebt eine bessere Ausbeute, als die auf der Oxydation von Toluolsulfhydrat mittelst Salpetersäure beruhende, welche von Märcker zuerst angegeben ist.

Kaliumsalz der Paratoluolsulfonsäure enthält, entsprechend der Formel $C_7H_7SO_3Ka$, 18.6 pCt. Kalium.

Die einheitliche Beschaffenheit des wasserunlöslichen Productes der Verseifung (Paratolyldisulfid) wurde wie sub A I nachgewiesen.

C. Verseifung des Thiobenzolsulfonsäureäthyläthers.

Der auf synthetischen Wege aus thiobenzolsulfinsaurem Alkali und Bromäthyl dargestellte Ester (Aethylphenyldisulfoxyd) gab bei der Verseifung, welche unter Anwendung von etwa 15 g der Verbindung und mit Kalilauge im geschlossenen Rohre bei 100° vorgenommen wurde, ausser bei 150—152° siedendem Aethyldisulfid, nur benzolsulfinsaures Kalium, keine nachweisbare Menge von sulfonsaurem Salz. Zur etwaigen Nachweisung dieses Salzes wurde die alkalische wässrige Lösung, nach Beseitigung des Aethyldisulfids, mit Salzsäure übersättigt, durch wiederholtes Schütteln mit kleinen Mengen Aether von der Sulfinsäure befreit und dann zur Trockne gedunstet. Siedender absoluter Alkohol entzog dem Rückstande keine Spur von sulfonsaurem Salz, was er hätte müssen, im Falle bei der Verseifung des Thioäthers solches entstanden wäre[1]).

D. Verseifung des Parathiotolylsulfonsäureäthyläthers.

Diese Verbindung, das sogenannte Aethyltolyldisulfoxyd, aus thioparatolylsulfonsaurem Natrium und Bromäthyl erhalten, verhielt sich bei der Verseifung den sub A, B und C angeführten Verbindungen ganz analog, wurde durch Kalilauge nur in toluolsulfinsaures Kalium und in bei 152° siedendes Aethyldisulfid zerlegt. Zu dem Versuche dienten 10 g des Esters. Die Abwesenheit von toluolsulfonsaurem Kalium unter den Producten der Verseifung wurde wie bei dem sub C angegebenen Versuche dargethan.

0.158 g des lufttrockenen Baryumsalzes, welches aus der mit Aether der salzsauren wässrigen Lösung entzogenen Sulfinsäure (siehe C) dargestellt war, gaben 0.0824 g $BaSO_4$ = 30.7 pCt. Baryum. Toluolsulfinsaures Baryum verlangt die gleiche Menge Baryum.

Auf Grund der im Vorstehenden entwickelten Erfahrungen darf man wohl annehmen, dass bei der Verseifung die Ester von Thiosulfonsäuren ganz allgemein der Gleichung:

$$3\left\{\begin{matrix}RSO_2\\R\end{matrix}\right\}S + 2H_2O = 4\left\{\begin{matrix}RSO_2\\H\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S_2$$

[1]) Einer wässrigen, mit Salzsäure übersättigten Lösung von sulfinsaurem und sulfonsaurem Salz entzieht nämlich Aether nur Sulfinsäure.

entsprechend[1]) primär nur in Sulfinsäuren und Disulfide zerlegt werden[2]), und dass die letzteren in geringem Grade nach Gleichung:

$$2\left\{\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S_2 + 2H_2O = 3\left\{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}S + \begin{matrix}RSO_2\\H\end{matrix}\Big\}$$

eine weitere secundäre Zersetzung zu Sulfinsäuren und Mercaptanen erfahren. Diese Verseifung findet nur bei Gegenwart von alkalischen Basen statt. Wasser allein verseift die Thioäther nicht; im Gegentheil entstehen dieselben nach früheren Beobachtungen[3]) ausnehmend leicht beim Erhitzen der Sulfinsäuren mit Wasser in geschlossenen Röhren, neben Sulfonsäuren nach Gleichung:

$$3\left\{\begin{matrix}RSO_2\\H\end{matrix}\right\} = \begin{matrix}RSO_2\\R\end{matrix}\Big\}S + \begin{matrix}RSO_2\\H\end{matrix}\Big\}O + H_2O.$$

---

[1]) Das Verhalten des Aethyldisulfoxyds bei der Verseifung von Neuem zu prüfen, hielten wir für überflüssig. Es möge hier erwähnt werden, dass Pauly bei Gelegenheit der oben erwähnten Untersuchung über die Zersetzung des Aethyldisulfoxyds mittelst Kali, entgegen den betreffenden Angaben von P. Claëssson (Journal f. pract. Chem. N. F. XV, 204), das Aethylzinkmercaptid nicht durch Vermischen einer Lösung von Zinkacetat mit Mercaptan im Zustande völliger Reinheit darzustellen vermochte. Der Zinkgehalt der auf diesem Wege von ihm erhaltenen Präparate war stets höher als der der Theorie entsprechende (37—41 pCt., gegenüber dem theoretischen, der 34.8 pCt. beträgt). Pauly vermuthet, dass das Mercaptid unter Abspaltung von Mercaptan schon beim Auswaschen mehr und mehr basisch wird, und dass sich dadurch der höhere Zinkgehalt erklärt. So betrug z. B. der Zinkgehalt eines Präparates mit 40.4 pCt. Zink nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser 44.1 pCt. Ein anderes Präparat mit 38.2 pCt. Zink enthielt nach längerem Kochen in Alkohol, wobei sich Mercaptan verflüchtigte, 46.3 pCt. Zink. Wie sich Aethylmercaptan durch Zinkstaub nicht leicht völlig in Mercaptid verwandeln lässt (vergl. die Abhandlung von R. Otto: Synthese der sogenannten Aethyldisulfoxyde, in Diesen Berichten Bd. XV, S. 126, Anm. 1), so gelang es auch nicht, das Aethyldisulfid durch Zinkstaub völlig nach Gleichung:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S + Zn = \begin{matrix}[C_2H_5]_2\\Zn\end{matrix}\Big\}S_2$$

in Zinkäthylmercaptid überzuführen. Die elektronegativeren aromatischen Disulfide lassen sich auf diesem Wege leicht in Mercaptide verwandeln.

[2]) R bedeudet ein einwerthiges Alkyl.

[3]) a. a. O.

265. Alfred Einhorn: Ueber Phenyldi-hydrochinolylmethan.

(Eingegangen am 11. Mai.)

Die im letzten Heft dieser Berichte [1]) von den HHrn. O. Fischer und A. Fränkel gebrachte Notiz über ein Diphenylchinolylmethan, welches mit Hülfe der Skraup'schen Reaction aus Amidotriphenylmethan entsteht, veranlasst mich, über Versuche zu berichten, welche ich schon vor einiger Zeit in der Absicht angestellt habe, um zwei Phenylgruppen des Triphenylmethans durch Reste von Chinolinbasen zu ersetzen.

Alle Bemühungen, den Benzaldehyd zu dem Zweck mit Chinolin zu condensiren, Versuche, mit denen Jacobsen und Reimer [2]) auch schon beschäftigt gewesen sind, blieben trotz mannigfacher Aenderung der Reactionsbedingungen erfolglos, hingegen gelang es, aus Benzaldehyd und Tetrahydrochinolin das Phenyldi-hydrochinolylmethan herzustellen.

Wenn man 10 g Hydrochinolin mit etwa 4 g Benzaldehyd und 10 g Chlorzink in 20 g absolutem Alkohol auflöst und auf dem Wasserbad erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkel, nach circa ½ Stunde beginnt die Abscheidung eines gelben Körpers und nach etwa 50 Minuten ist sowohl der Benzaldehyd- als der Hydrochinolin-Geruch vollständig verschwunden. Giesst man die noch theilweise flüssige Reactionsmasse nun in Wasser, so scheidet sich das gebildete Condensationsproduct fest ab. Zur Entfernung des Chlorzinks kocht man dasselbe mit Wasser aus, worin es unlöslich ist. Zur weiteren Reinigung wird es dann in das salzsaure Salz verwandelt, welches zwar in Wasser ebenfalls unlöslich ist, aber von absolutem Alkohol, zumal in der Wärme, leicht mit roth-violetter Farbe aufgenommen wird. Alkali fällt aus der filtrirten alkoholischen Lösung das basische Condensationsproduct wieder aus, man trocknet dasselbe und löst es in Benzol, von dem es sehr leicht aufgenommen wird. Durch langwieriges partielles Fällen mit Ligroïn gelingt es schliesslich, aus der Benzollösung eine schwefelgelb gefärbte, mikrokrystallinische Substanz zu erhalten, welche beim Reiben elektrisch wird und bei 152—153° unter vorherigem Erweichen schmilzt.

Dieselbe lieferte bei der Elementar-Analyse folgendes Ergebniss:

0.3926 g Substanz gaben 1.2155 g CO_2 und 0.2506 g H_2O.
0.2288 g » » 0.7075 g » » 0.1478 g »
0.2083 g » » 0.6477 g » » 0.1451 g »
0.2665 g » » 17.5 ccm N bei 12° und 749 mm Druck.

[1]) Diese Berichte XIX, 749.
[2]) Diese Berichte XVI, 1086.

	Ber. für $C_{25}H_{26}N_2$	Gefunden			
C	84.74	84.43	84.33	84.8	— pCt.
H	7.34	7.08	7.17	7.73	— »
N	7.91	—	—	—	7.68 »

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die empirische Zusammensetzung $C_{25}H_{26}N_2$ für die vorliegende Substanz, welche demnach aus zwei Molekülen Hydrochinolin und einem Molekül Benzaldehyd durch Wasseraustritt, gemäss der folgenden Gleichung, entstanden ist:

$$C_6H_5\cdots CHO + 2\,C_9H_{11}N = C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix}C_9H_{10}N\\C_9H_{10}N.\end{matrix}$$

Das Phenyldi-hydrochinolylmethan zeigt in vollkommener Weise das Verhalten einer Leukobase. Durch Salzsäure in Alkohol zur Lösung gebracht, geht es durch die verschiedenen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Braunstein und Chloranil, in einen grünen Farbstoff über, welcher sich isoliren lässt.

Es sei noch erwähnt, dass auch die Nitrobenzaldehyde mit Hydrochinolin leicht in der beschriebenen Weise Condensationsproducte geben. Von denselben dürfte das aus Paranitrobenzaldehyd und Hydrochinolin entstehende Paranitrophenyldi-hydrochinolylmethan das bemerkenswertheste sein. Es ist auch gelb gefärbt, wird ebenfalls beim Reiben elektrisch, schmilzt bei etwa 177° und geht bei directer Oxydation in einen grünen Farbstoff über; reducirt man jedoch vorher die Nitrogruppe mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure, so resultirt eine Verbindung, welche nun bei der Oxydation einen violetten Farbstoff liefert. Dieser Farbenwechsel entspricht genau den in der Triphenylmethanreihe gemachten Erfahrungen.

Aachen, den 9. Mai 1886.

---

266. W. H. Perkin: Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther.

[Mittheilung III [1]) aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. Mai.)

Lässt man auf Natriummalonsäureäther Trimethylenbromid einwirken, so erhält man neben anderen Producten ein bei 223° siedendes Oel von der Formel $C_{10}H_{16}O_4$.

Dieser Körper kann entweder der Allylmalonsäureäther oder der Tetramethylendicarbonsäureäther (1.1) sein.

---

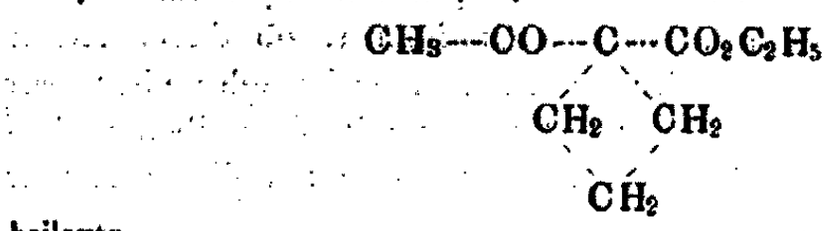
[1]) I. Diese Berichte XVI, 208; II. Diese Berichte XVI, 1787.

Da ich nun (loc. cit.) nachgewiesen habe, dass die Allylgruppe in demselben nicht vorkommen kann, so folgt daraus, dass er die letztere Constitution besitzt, weil eine andere Atomgruppirung wenigstens nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse ausgeschlossen zu sein scheint.

Anders steht es mit dem Producte der Einwirkung des Trimethylenbromids auf den Acetessigäther. In diesem Falle sind nicht nur die beiden erwähnten Möglichkeiten, Allylacetessigäther oder Acetyltetramethylencarbonsäureäther denkbar, sondern es könnte auch sein, dass der Ketonsauerstoff des Acetessigäthers mit der Kohlenstoffkette des Trimethylens in Verbindung tritt und so einen dem Furfuran ähnlichen sauerstoffhaltigen Ring erzeugt.

Hierauf würden sich die Gesetze, nach welchen die Einwirkung ähnlicher Bromide auf Malonsäureäther und Acetessigäther verläuft, nicht so einfach gestalten als ich zuerst angenommen habe, indessen scheint der Versuch in der That für die Existenz dieser Mannigfaltigkeiten zu sprechen.

Lässt man auf Natracetessigäther Trimethylenbromid einwirken, so erhält man als Hauptproduct der Reaction ein bei 223° siedendes Oel von der Formel $C_9H_{14}O_3$, welchem ich den Namen Acetyltetramethylencarbonsäureäther (1.1) und die Formel



beilegte.

Vor einiger Zeit fand mein Vater, dass die physikalischen Eigenschaften dieses Aethers ganz entschieden gegen die Auffassung desselben als Tetramethylenderivat sprechen.

Der Tetramethylendicarbonsäureäther besitzt eine magnetische Rotation von etwa 10.126, während für den Acetyltetramethylencarbonsäureäther die Zahl 10.195 gefunden wurde. [1])

Die magnetische Rotation des Malonsäureäthers ist 7.410, die des Acetessigäthers 6.501.

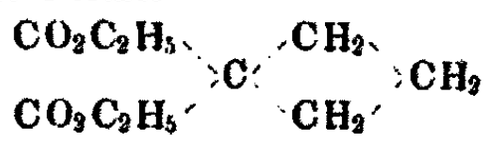
Zieht man von den Zahlen 10.126 und 10.195 die Zahlen 7.410 respective 6.501 ab, so musste man, wenn beide Körper Tetra-

[1]) Diese Messungen wurden mit Präparaten ausgeführt, welche bei der Analyse mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen gaben. Da aber für die Bestimmung der physikalischen Constante Substanzen von ausserordentlicher Reinheit erforderlich sind, so bin ich mit der Bereitung von besonderen Präparaten für diesen Zweck beschäftigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass die oben angegebenen Zahlen etwas modificirt werden müssen.

methylenderivate waren, in beiden Fällen den Werth der Gruppe $CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2$ erhalten, welcher eine constante Quantität sein sollte.

Das ist aber nicht der Fall, denn in einem Fall beträgt die Differenz für $CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2$ = 2.716, in anderen ca. 3.694.

Mein Vater zog daher den Schluss, dass wenn der Tetramethylendicarbonsäureäther die Formel



besitzt, dass der sogenannte Acetyltetramethylencarbonsäureäther ganz anders constituirt sein muss.

Nicht minder auffallend sind die Siedepuncte dieser beiden Aether. Beide sieden nämlich bei etwa 223°. Acetessigäther siedet aber bei 180° und Malonsäureäther bei 195°.

Die Einführung der Gruppe $CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH_2$ hat in einem Falle eine Temperaturerhöhung von $223 - 180^0 = 43^0$ im andern Falle von nur $223 - 198^0 = 28^0$ verursacht. Diese Betrachtungen haben mich veranlasst die Untersuchung des Acetyltetramethylencarbonsäureäthers wieder aufzunehmen. Um zu entscheiden, ob dieser Körper wirklich ein Acetyltetramethylencarbonsäureäther ist oder nicht, war es nur nöthig die Existenz einer Ketongruppe in demselben nachzuweisen. Ich studirte daher zunächst das Verhalten dieses Aethers gegen Phenylhydrazin.

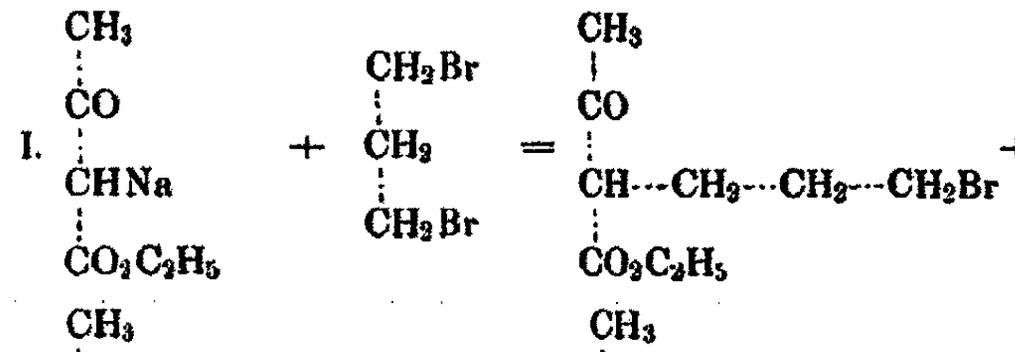
Ein Gemisch von 4 g Acetyltetramethylencarbonsäureäther und 3 g Phenylhydrazin wurde 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Product, welches ein ziemlich dünnflüssiges braunes Oel war, war ganz klar und frei von Wassertropfen. Es war offenbar keine Reaction eingetreten.

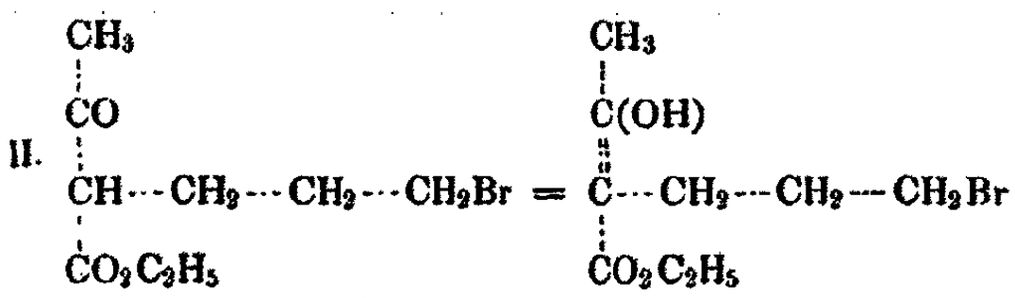
Um sicher zu sein, wurde das Ganze mit Wasserdampf destillirt, wobei eine bedeutende Quantität eines farblosen Oeles überging, welches mit Aether extrahirt wurde.

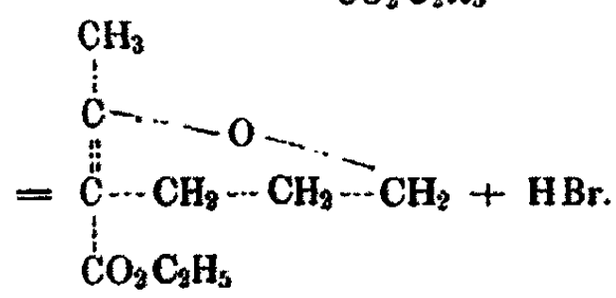
Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdunsten 3.4 g eines Oeles, welches beim Verseifen die bei 119° schmelzende sogenannte Acetyltetramethylencarbonsäure lieferte. Die ganze Menge des Aethers war offenbar unverändert geblieben.

Die Reaction zwischen Natracetessigäther und Trimethylenbromid findet also möglicherweise nach den folgenden Gleichungen statt. [1])

[1]) Diese Möglichkeit habe ich in einer früheren Abhandlung berücksichtigt (Journ. chem. Soc. XLVII, 844).

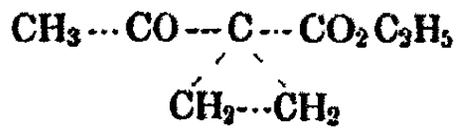






Weitere Experimente müssen über diesen Punkt entscheiden. Anders verläuft die Reaction zwischen Aethylenbromid und Natracetessigäther.

Der früher beschriebene[1]) Acetyltrimetylencarbonsäureäther scheint wirklich die Constitution



zu besitzen.

Er verbindet sich z. B. sehr leicht mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt und Bildung eines sehr dicken Oeles, welches bis jetzt nicht im krystallisirten Zustande erhalten worden ist.

Auch scheinen die physikalischen Eigenschaften des Acetyltrimethylencarbonsäureäthers und Trimethylencarbonsäureäthers darauf zu deuten, dass die beiden Körper analog constituirt sind.

Der Acethyltrimethylencarbonsäureäther siedet bei 195°, der Trimethylendicarbonsäureäther bei 210°.

Zieht man jetzt die Siedepunkte des Acetessigäthers (180°) resp. Malonsäureäthers (195°) von diesen Zahlen ab, so erhält man in beiden Fällen die Zahl 15 als Temperaturerhöhung verursacht durch die Einführung der Gruppe .

[1]) Diese Berichte XVI, 2136; vergl. Journ. chem. Soc. XLVII, 829.

267. W. v. Miller und Fr. Kinkelin: Ueber Reductionsproducte des *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyds.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Während man in der Fettreihe keinen Amidoaldehyd kennt, gelang es in der aromatischen Reihe von den Amidobenzaldehyden das Orthoderivat in schön krystallisirtem Zustande, die zugehörigen Meta- und Paraverbindungen jedoch nur in Form ihrer Derivate zu fassen[1]). Von den nitrirten Zimmtaldehyden giebt das Orthoderivat bei der Reduction Chinolin[2]), die Para-[3]) und Metaderivate verwandeln sich in Condensationsproducte, die noch nicht näher untersucht worden sind.

Unter solchen Verhältnissen hatte es für uns Interesse zu versuchen, ob nicht der von uns kürzlich dargestellte *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyd in Folge des Eintritts der Methylgruppe in die Seitenkette bei der Reduction bessere Eigenschaften zeige und zu einem wohlcharakterisirten Amidomethylzimmtaldehyd führe. Diesen schon früher begonnenen Versuch[4]) haben wir inzwischen durchgeführt und zwar mit gutem Erfolge.

Einwirkung von Eisenvitriol und Ammoniak auf *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyd.

Lässt man eine alkoholische Lösung von 5 g obigen Aldehydes zu einem heissen Gemisch von 80 g Eisenvitriol und Ammoniak fliessen, so verwandelt sich das Eisenoxydulhydrat alsbald in Eisenoxydoxydul. Man lässt absitzen, filtrirt und saugt schliesslich den schwarzen Niederschlag ab. Das trübe Filtrat wird wiederholt mit Aether ausgezogen, nach dessen Abdestilliren der rohe Amidoaldehyd in Form eines gelben Oeles zurückbleibt. Derselbe ist sehr unbeständiger Natur und verwandelt sich bald in eine gelbe, amorphe Modification, die weder in Alkohol noch in Aether oder Benzol löslich ist. Man kann jedoch aus dem Oel den Aldehyd krystallinisch erhalten, wenn man die concentrirte ätherische Lösung mit Petroleumäther versetzt und die nahezu farblose Lösung von der gelben Fällung abgiesst und im luftverdünnten Raume verdunsten lässt. Ein Theil des Aldehydes krystallisirt hierbei in Form von gelbgefärbten, moosähnlichen Krystallaggregaten aus.

---

[1]) P. Friedländer und C. F. Goehring, Diese Berichte XV, 2572 und XVII, 456 und S. Gabriel, Diese Berichte XVI, 1997 und 2000.

[2]) A. Baeyer und V. Drewsen, Diese Berichte XVI, 2205

[3]) L. Diehl und A. Einhorn, Diese Berichte XVIII, 2335.

[4]) Diese Berichte XIX, 525.

Der Körper war, wie die folgenden Analysen ergeben, nicht vollkommen analysenrein, da sich aber ein Umkrystallisiren in Folge der Unbeständigkeit des Aldehydes als unthunlich erwies, so mussten wir uns mit annähernden Zahlenwerthen begnügen.

Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$		Gefunden	
C	74.53	75.99	75.58 pCt.
H	6.84	7.09	7.08 »
N	8.69	8.70	— »

Der Amidoaldehyd schmilzt bei 60°, reducirt ammoniakalische Silberlösung und verbindet sich sowohl mit Phenylhydrazin als auch mit Essigsäureanhydrid. Diese Verbindungen waren völlig rein zu erhalten, so dass über die Zusammensetzung des Körpers ein Zweifel nicht herrschen kann.

Phenylhydrazinverbindung. Wird der Aldehyd mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung erwärmt, so löst er sich auf, und beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in feinen, gelben Nädelchen aus, die bei 157° schmelzen.

0.2180 g Substanz gaben bei 21° und 721 mm Barometerstand 34 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3$		Gefunden
N	16.73	16.90 pCt.

Acetylverbindung. Dieselbe entsteht ebenfalls beim Erwärmen des Aldehydes mit Essigsäureanhydrid. Sie krystallisirt aus ätherhaltigem Alkohol in kurzen, dicken Prismen, die bei 120° schmelzen und ammoniakalische Silberlösung reduciren.

0.2475 g Substanz gaben bei 20° und 718 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff.

0.2400 g Substanz gaben 0.6235 g Kohlensäure und 0.1455 g Wasser.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NO(COCH_3)$		Gefunden
C	70.94	70.81 pCt.
H	6.40	6.73 »
N	6.90	7.01 »

In Säuren löst sich der Amidomethylaldehyd sehr leicht mit gelber Farbe, scheint jedoch beim Stehen Zersetzung zu erleiden.

Wir sind daran, den Para- und Orthonitromethylzimmtaldehyd in derselben Weise zu reduciren.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf *m*-Nitro-α-methylzimmtaldehyd.

Ein höchst merkwürdiges Product ergab sich, als wir ein stärkeres Reductionsmittel, Zinn und Salzsäure, auf den *m*-Nitro-α-methylzimmtaldehyd einwirken liessen. Es wurden je 15 g desselben mit der

10 fachen Menge Alkohol übergossen und dann 60 g Zinn und 80 g concentrirter Salzsäure zugegeben. Der Aldehyd löste sich unter Erhitzung zu einer rothbraunen, bei weiterem Erwärmen auf dem Wasserbade gelbbraunen Flüssigkeit. Nach Beendigung der Reduction wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, das Filtrat auf $^1/_3$ Volum eingeengt und die basischen Körper mit Ammoniak gefällt. Nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren desselben hinterblieb ein Oel, dass beim Erkalten grösstentheils krystallinisch erstarrte. Um Oel und Krystalle zu trennen, wurde die concentrirte ätherische Lösung mit Petroleumäther versetzt und dadurch der färbende und ölige Theil gefällt, während die krystallinische Substanz nahezu vollständig in Lösung blieb und nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels nur schwach gelb gefärbt gewonnen wurde. Durch Umkrystallisiren aus sehr wenig Aether wurde die Substanz rein und farblos erhalten. Aus den öligen Fällungen liessen sich durch Destillation mit Kalk noch weitere nicht unbeträchtliche Mengen des krystallisirten Körpers gewinnen.

Die so erhaltene Base krystallisirt aus Aether in farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 98° schmelzen und nahe über dem Schmelzpunkte zu subliminen beginnen. Bei 718 mm Barometerstand siedete die Substanz in sauerstofffreier Atmosphäre unzersetzt bei 271—272°. Der Körper reducirt ammoniakalische Silberlösung; am Licht bräunt er sich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2470 g Substanz gaben 0.7495 g Kohlensäure und 0.1750 g Wasser.

0.2415 g Substanz gaben bei 21° und 719 mm Barometerstand 22.2 ccm Stickstoff.

0.2435 g Substanz gaben 0.7395 g Kohlensäure und 0.1715 g Wasser.

0.2230 g Substanz gaben bei 21° und 719 mm Barometerstand 20.5 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	82.75	82.76	82.82	pCt.
H	7.59	7.87	7.82	»
N	9.66	9.83	9.95	»

Das salzsaure, schwefelsaure und salpetersaure Salz der Base sind in Wasser leicht löslich; bei Ueberschuss der betreffenden Säure sind dieselben in der Hitze leicht, in der Kälte sehr schwer löslich. Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättchen.

Das Platindoppelsalz fällt aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Platinchlorid sofort in Form feiner Nädelchen nieder, die sich jedoch nicht umkrystallisiren lassen.

Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei 100° unter Zersetzung verliert.

0.5330 g Substanz gaben 0.1435 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$		Gefunden
Pt	26.44	26.26 pCt.

Die angeführten Analysen zeigen, dass bei der Reduction des *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehydes unter Wasserstoffaufnahme Wasser ausgetreten war und eine sauerstofffreie Basis sich gebildet hatte. Die Reduction war demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_{10}H_9NO_3 + 8H = C_{10}H_{11}N + 3H_2O.$$

Die nähere Untersuchung ergab nun, dass bei dieser Condensation die Amidogruppe intakt geblieben war, denn die Verbindung gab mit Chloroform und alkoholischem Kali erhitzt die für primäre Basen charakteristische Isonitrilreaction. Es liess sich ferner mit Leichtigkeit eine Acetyl- und Benzyliden-Verbindung darstellen.

Acetylderivat. Bildet sich, wenn die Base mit Essigsäureanhydrid übergossen wird, unter starker Erwärmung. Zur Reinigung wurde die Verbindung aus ätherhaltigem Alkohol umkrystallisirt und so in farblosen, concentrisch verwachsenen Prismen erhalten, die bei 148° schmolzen.

0.2325 g Substanz gaben 0,6590 g Kohlensäure und 0,1510 g Wasser.

Ber. f. $C_{10}H_{10}N(COCH_3)$		Gefunden
C	77.00	77.30 pCt.
H	6.95	7.21 »

Benzylidenverbindung. Entsteht, wenn die Base mit der berechneten Menge Benzaldehyd einige Minuten erwärmt wird. Sie ist äusserst leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt aus Petroleumäther in hellgelben concentrisch verwachsenen Nädelchen, die bei 73° schmelzen.

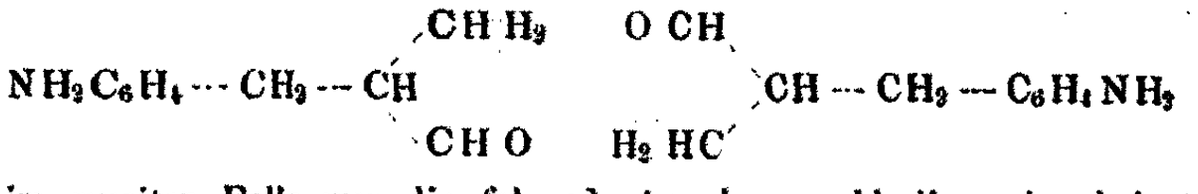
0.2320 g Substanz gaben 0.7405 g Kohlensäure und 0.1430 g Wasser.

0.2635 g Substanz gaben bei 21° und 723 mm B. 14.7 ccm Stickstoff.

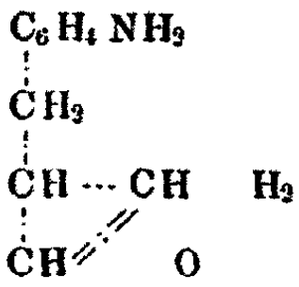
Ber. f. $C_{10}H_9N{=}CH{-}C_6H_5$		Gefunden
C	87.55	87.05 pCt.
H	6.44	6.84 »
N	6.01	6,07 »

Der Sauerstoff musste also mit Wasserstoff ausgetreten sein, der vorher an Kohlenstoff gebunden war. Wenn man von allzugezwungenen Annahmen absieht, so ergeben sich für die vorliegende Condensation zwei Erklärungsweisen: Entweder waren zwei Moleküle des reducirten Aldehydes unter Wasseraustritt zusammengetreten oder letzterer hatte innerhalb eines Moleküls stattgefunden. In ersterem Falle konnte man annehmen, dass sich ähnlich den Aceton-Conden-

sationen aus den Seitenketten zweier Moleküle ein sechsgliederiger Ring gebildet habe, wie es folgende Formel veranschaulicht:



im zweiten Falle war die folgende Annahme wohl die wahrscheinlichste:



Hierüber konnte die Bestimmung der Dampfdichte des Körpers Aufschluss geben. Dieselbe, nach V. Meyer's Quecksilberverdrängungsmethode durch Hrn. Dr. Blümcke freundlichst ausgeführt, ergab als Mittelwerth von vier Bestimmungen Dampfdichte: 4.95. Die Dampfdichte stimmt somach auf die einfache Formel $C_{10}H_{11}N$.

	Berechnet	Gefunden
Dampfdichte	5.02	4.95

Mit der Annahme der zweiten Formel stimmt die leichte Bildung eines Bromadditionsproductes. Gegen Reductionsmittel wie z. B. Natriumamalgam oder Zinkstaub und Salzsäure ist die Verbindung ausserordentlich beständig und demnach die im Zimmtaldehyd vorhanden gewesene doppelte Kohlenstoffbindung jedenfalls aufgehoben.

Die übrigen Versuche, welche wir mit dem merkwürdigen Körper zur Aufklärung seiner Constitution vornahmen, scheiterten an den wenig einladenden Eigenschaften der resultirenden Verbindungen.

So wurden bei der Diazotirung der Base nur amorphe, braune Massen, wahrscheinlich Azofarbstoffe erhalten. Die Acetylverbindung gab bei der Oxydation mit Chromsäure, sowie mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung unerquickliche braune Körper. In Chloroformlösung nimmt das Acetylderivat, wie erwähnt, sehr leicht ein Molecül Brom auf, das Additionsproduct ist aber ein fadenziehender Syrup, den wir bis jetzt weder reinigen noch in ein krystallinisches Derivat überführen konnten.

Wir dehnen die hier mitgetheilten Versuche auf den Para- und Orthonitro-α-methylzimmtaldehyd aus, vielleicht ergeben sich hier Verbindungen, die den verschiedenen Reagentien gegenüber besser charakterisirte Derivate liefern.

München, Lab. d. k. techn. Hochschule.

268. O. Hinsberg: Ueber *p*-Amidochinoxalin.

(Mittheilung aus dem unorganischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.)

(Eingegangen am 14. Mai.)

Das *p*-Amidochinoxalin entsteht mit derselben Leichtigkeit, wie die bisher beschriebenen Chinoxalinderivate, durch Einwirkung von (1, 2, 4) Triamidobenzol auf Glyoxal resp. dessen Sulfitverbindung.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung der Chinoxalinbase selbst übergehe, will ich zunächst einige, bei der Darstellung des Triamidobenzols gemachte Beobachtungen mittheilen.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung dieser Verbindung diente das (2, 4), Dinitroacetanilid, welches man leicht durch Nitriren von Acetanilid nach der Vorschrift von Ladenburg erhält. Die Verseifung dieser Acetoverbindung geht sehr glatt vor sich, wenn dieselbe mit verdünntem Alkohol und überschüssiger fester Soda einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht wird; man erhält so nahezu quantitative Ausbeute an Dinitranilin.

Auch die Reduction des Dinitranilins verläuft sehr glatt, wenn man dieselbe mit Zinn und mässig verdünnter Salzsäure (2 Volum concentrirter Salzsäure auf 1 Volum Wasser) auf dem Wasserbade vornimmt. Behufs Isolirung des salzsauren Triamidobenzols aus der in der Regel dunkelgrün gefärbten Reductionslauge wurde dieselbe auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallbildung eingedampft und dann mit etwas concentrirter Salzsäure und dem gleichen Volumen Alkohol versetzt; es schied sich das Chlorhydrat des Triamidobenzols als bräunlich oder grün gefärbte krystallinische Masse ab. Dieses Salz ist schon zur weiteren Verarbeitung auf Chinoxalinbase geeignet.

Will man es rein erhalten, so löst man es in wenig Wasser und fällt mit Alkohol und etwas Salzsäure; eventuell wiederholt man diese Operation.

Ein auf solche Weise dargestelltes Präparat bildete etwas grau gefärbte Nädelchen, welche an der Luft beständig waren. Es hatte nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung: $C_6H_9N_3$, 2 HCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	36.2	35.9 pCt.

Ein anderes Präparat, durch einen hartnäckig anhaftenden rothen Farbstoff verunreinigt, ergab einen etwas zu niedrigen Chlorgehalt:

Gefunden Cl = 35.5 anstatt 36.2 pCt.

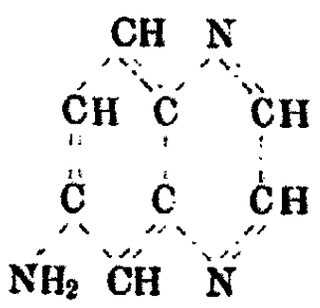
Das salzsaure Triamidobenzol (1, 2, 4) ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und concentrirter Salzsäure; mit Eisenchlorid giebt es, analog dem *o*-Phenylen- und Toluylendiamin eine intensiv rothe Färbung.

Das freie Triamin lässt sich aus diesem Chlorhydrate gewinnen, wenn man das trockene Salz mit concentrirter Kalilauge übergiesst und die entstandene noch etwas warme Lösung mit einer Mischung von Chloroform und Aether ausschüttelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt das Triamin in der Regel als amorphe, bräunliche Masse; in einem Falle erhielt ich es jedoch beim Erkalten der noch etwas warmen Chloroform-Aetherlösung in ziemlich grossen farblosen, glänzenden Krystallblättchen. Dieselben färbten sich nach dem Abfiltriren an der Luft sofort intensiv roth und schmolzen schon unter 100°.

Das Triamidobenzol ist sehr leicht löslich in Wasser, man kann es z. B. einer ätherischen Lösung durch Schütteln derselben mit Wasser entziehen. Die wässerigen Lösungen sind in der Regel stark grün gefärbt, durch Zusatz von Salzsäure und Eisenchlorid oder anderer schwacher Oxydationsmittel geht die Farbe sofort in Roth über.

Ich erwähnte vorhin, dass das rohe salzsaure Phenylentriamin sich bereits zur Darstellung des Amidochinoxalins eigne. Man verfährt dabei in der Weise, dass man das Chlorhydrat in Wasser löst und mit Magnesia versetzt. Dann erwärmt man gelinde und fügt einen geringen Ueberschuss der Mononatriumsulfitverbindung des Glyoxals hinzu; die Bildung der Chinoxalinbase erfolgt fast momentan. — Dieselbe wird durch wiederholtes Ausschütteln des stark alkalisch gemachten Reactionsgemisches mit Chloroform isolirt und durch Umkrystallisiren aus Aether oder wenig Wasser gereinigt.

Dem Amidochinoxalin kommt nach seiner Entstehung die Formel



zu. Es krystallisirt aus Aether in gelben Nädelchen, aus Wasser in mehreren Millimeter grossen compakten Krystallen, die anscheinend Krystallwasser enthalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 158—159°. Vom Wasser, Alkohol und Chloroform wird es sehr leicht, weniger leicht von Aether und Benzol aufgenommen. Die ätherische sowie die Chloroformlösung fluoresciren gelbgrün, eine Beobachtung, die N. O. Witt bereits mitgetheilt hat.[1]) Es sublimirt nahezu unzersetzt. Eine Stickstoff-Bestimmung der Base ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	28.7	28.96 pCt.

[1]) Diese Berichte XIX, 446.

Die Lösung des Amidochinoxalins in concentrirten Mineralsäuren ist intensiv violett gefärbt, beim Verdünnen der Lösung geht die Farbe in braunroth über. Von concentrirter Essigsäure wird die Base mit braunrother Farbe aufgenommen.

Die bisher dargestellten Salze enthalten alle nur ein Molekül einbasischer Säure auf ein Molekül Base.

Salzsaures Amidochinoxalin erhielt ich durch Eindampfen einer Lösung der Amidobase in Salzsäure bis zur Krystallisation, Auflösen der Krystalle in Alkohol und Ausfällen mit Aether; es entstanden auf diese Weise braune, grün schimmernde Blättchen von der Zusammensetzung $C_8H_7N_3$, HCl. [1])

	Berechnet	Gefunden
Cl	19.27	19.12 pCt.

Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen im Schmelzröhrchen bei etwa 215°.

Das Chlorplatinat, auf bekannte Weise dargestellt, wird in ziegelrothen schwerlöslichen Nädelchen erhalten, es hat die Formel $(C_8H_7N_3)_2H_2PtCl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	27.7	27.7 pCt.

Amidochinoxalinsulfat $(C_8H_7N_3)_2H_2SO_4$ wird als ziegelrothes Krystallpulver beim Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer concentrirten wässerigen Lösung der Amidobase erhalten. Es ist ziemlich schwerlöslich in Wasser und Alkohol.

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	25.26	25.8 pCt.

Erwähnenswerth ist noch, dass das Amidochinoxalin in wässeriger Lösung gelb gefärbte Niederschläge mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid giebt, welche sich in Salpetersäure resp. Salzsäure auflösen. Versetzt man eine Lösung der Base in Chloroform mit Brom, so findet die Bildung rother Kryställchen, vielleicht eines Perbromides, statt. Beim Zusatz von Salzsäure und Kaliumnitrit zu einer Lösung der Base in Wasser, wird ein braunrother schwerlöslicher Farbstoff gebildet.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, auf die letzte Aeusserung des Hrn. O. N. Witt in diesen Berichten [2]) zurückzukommen.

Hr. Witt thut mir Unrecht, wenn er behauptet, ich wolle das Gebiet der Chinoxaline monopolisiren. Ich schrieb an der diesbezüglichen Stelle [3]) ausdrücklich, dass ich mir das Recht des ungestörten Weiterarbeitens auf dem Gebiete der Chinoxalinbasen »so-

[1]) Das Salz wurde, bei 100°, ebenso wie die folgenden, getrocknet.
[2]) Diese Berichte XIX, 914.
[3]) Diese Berichte XIX, 488.

weit dieselben nach den von mir angegebenen allgemeinen Reactionen entstehen‹, zu wahren wünsche.

Ich wurde zu dieser Bemerkung veranlasst durch die vorläufigen Angaben N. O. Witt's über die Condensation von Triamidobenzol mit Glyoxal und einigen anderen *α*-Dicarbonylverbindungen, welche die Vermuthung aufkommen liessen, es beabsichtige Hr. Witt einen Eingriff in das bisher von mir bearbeitete Gebiet der Condensation von Orthodiaminen mit *α*-Dicarbonylverbindungen. Die anderweitigen Untersuchungen Witt's stören zu wollen, lag mir selbstredend fern.

Zu jenem Proteste aber glaube ich berechtigt zu sein, denn es ist wohl eine allgemeine Sitte, dass man einem Chemiker die Ausarbeitung einer von ihm angegebenen allgemeinen Reaction für einige Zeit überlässt, sofern er die Absicht kund giebt, auf dem betr. Gebiete weiter zu arbeiten und sofern er durch die That zeigt, dass er auf dem betr. Gebiete weiter arbeitet. Gelegentliche Anwendungen der Reaction zu Constitutionsbestimmungen u. s. w. sind natürlich ausgenommen. Ohne diesen Grundsatz würde ja kein Chemiker im Stande sein, eine grössere Arbeit auszuführen, da er auf Schritt und Tritt in seinen Untersuchungen gestört werden könnte.

Uebrigens hat Hr. Witt selbst nach dem Grundsatze gehandelt, als er sich das weitere Studium der Eurhodine[1]) vorbehielt.

Aachen, den 14. Mai 1886.

---

269. J. Plöchl: Bemerkung zu Hrn. Rebuffat's Abhandlung »Ueber die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden.«

(Eingegangen am 14. Mai.)

In dem soeben erschienenen Heft No. 7 dieser Berichte (Abthlg. f. Referate S. 251) ist das Excerpt einer Abhandlung des Hrn. Rebuffat »Ueber die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden‹ enthalten, welche mich zu folgender Reclamation bestimmt.

Bekanntlich habe ich vor ein paar Jahren die Condensation der Hippursäure mit Aldehyden aufgefunden und am Schluss meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese Berichte XVI, 2825) an die Fachgenossen die Bitte gerichtet, mir die weitere Ausarbeitung dieser Reaction, welche einer sehr allgemeinen Anwendung fähig ist, zu überlassen.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 448.

Wie weit man dieser meiner Bitte gerecht geworden ist, trotzdem ich in regelmässiger Folge durch weitere Abhandlungen (diese Berichte XVII, 1616 und XVIII, 1183) meine HH. Fachgenossen über den Fortgang dieser Arbeit informirt habe, zeigt die eben citirte Abhandlung des Hrn. Rebuffat, welcher nicht nur die Condensation des Salicylaldehyds mit Hippursäure[1]) durchgeführt hat, sondern sich sogar des gesammten Gebietes bemächtigen will, indem er sowohl andere Aldehyde mit Hippursäure als auch andere Amidosäuren mit Aldehyden zu condensiren in Aussicht stellt.

Wie man ein derartiges Vorgehen charakterisiren soll, überlasse ich den Fachgenossen.

München, den 13. Mai 1886. Chem. Labor. d. techn. Hochschule.

270. Ferd. Tiemann und Rud. Haarmann: Ueber Isozuckersäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXVII; vorgetragen in der Sitzung vom 11. Januar von Hrn. Tiemann.]

Bei der Oxydation des salzsauren Glucosamins[2]) mit Salpetersäure entsteht eine eigenartige, nach der Formel $C_6H_{10}O_8$ zusammengesetzte Säure, welche der eine von uns Isozuckersäure genannt hat, um sie von den damit isomeren Säuren, wie Zuckersäure, Schleimsäure etc. zu unterscheiden. Die im Nachstehenden dargelegte, von uns gemeinsam fortgeführte Untersuchung der Isozuckersäure zielt darauf ab, diese Verbindung eingehend zu charakterisiren und zu ermitteln, wie constituirt sie im Sinne der gegenwärtigen chemischen Theorie angenommen werden muss.

Um ein möglichst vollständiges und übersichtliches Bild von der Isozuckersäure zu entwerfen und um Gelegenheit zu haben, neue Erfahrungen, welche von uns bei der Wiederholung bereits veröffentlichter Versuche gemacht worden sind, an geeigneter Stelle einzuschalten, wollen wir in dieser Abhandlung die Isozuckersäure nochmals von

[1]) Nach Hrn. Rebuffat's Ansicht ist das erste Condensationsproduct ein cumarinartiges Anhydrid; ich werde später auf diese irrthümliche Auffassung zurückkommen.

[2]) Siehe Diese Berichte XVII, 241 und XIX, 49.

ihrer Darstellung aus dem Glucosamin ab verfolgen und sodann im Zusammenhang ihre früher und neuerdings dargestellten Abkömmlinge erörtern.

Darstellung der Isozuckersäure.

Dieselbe geschieht zweckmässig auf folgende Weise:

Je 30 g salzsaures Glucosamin werden in einer Porzellanschale mit ca. 100 g Salpetersäure von 1.2 Vol.-Gew. auf dem Wasserbade erhitzt. Das Salz löst sich langsam und, sobald die Temperatur genügend hoch gestiegen ist, beginnt eine stürmische Entwickelung rother Dämpfe. Man lässt dieselbe vorübergehen und dampft die Lösung auf ein Drittel ihres ursprünglichen Volumes ein. Das weitere Concentriren muss unter stetem Umrühren geschehen. Wenn das Reactionsproduct dickflüssig wird, entwickeln sich von Neuem rothe Dämpfe. In diesem Stadium ist sorgfältig darauf zu achten, dass sich nicht feste Massen am Rande der Schale absetzen. Es ist das ein Zeichen, dass die Oxydation zuweit gegangen ist und dass sich erhebliche Mengen von Oxalsäure gebildet haben. Durch öfteres Entfernen der Porzellanschale vom Wasserbade lässt sich die Temperatur und damit der Verlauf der Oxydation so reguliren, dass nur Spuren von Oxalsäure entstehen. Es bleibt eine zähe, weisse Masse vom Aussehen des Traganthgummis zurück.

Der Inhalt von je zwei Schalen wird in einem halben Liter Wasser gelöst, die Lösung mit gefälltem Calciumcarbonat gesättigt, rasch aufgekocht und heiss von dem Ungelösten abfiltrirt. Das tiefbraun gefärbte, mit einem Liter Wasser verdünnte Filtrat kocht man mit Thierkohle — ca. 20—30 Minuten —, bis die Flüssigkeit nur noch hellgelb gefärbt erscheint. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten zuweilen kleine Mengen von isozuckersaurem Calcium ab.

Die von verschiedenen Oxydationen herrührenden Lösungen werden gesammelt und in Portionen von ca. 5 Litern weiter verarbeitet. Dampft man dieses Quantum auf etwa ein Liter ein, so fängt das isozuckersaure Calcium an, auszukrystallisiren. Man fährt mit dem Concentriren der Flüssigkeit fort, bis eine reichliche Krystallausscheidung erfolgt. Nach dem Erkalten wird der Krystallbrei durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und auf dem Filter solange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe vollkommen farblos abläuft. Die zurückbleibenden Krystalle sind rein weiss.

Die Mutterlaugen von verschiedenen Operationen werden mit dem Waschwasser vereinigt, stark mit Wasser verdünnt, mit Thierkohle entfärbt und wiederum eingedampft, wodurch man weitere Krystallisationen von isozuckersaurem Calcium gewinnt.

Wenn das salzsaure Glucosamin nicht genügend sorgfältig oxydirt worden ist, so färben sich die Lösungen bei der beschriebenen Ver-

arbeitung immer tief dunkel und man erhält beim Eindampfen entweder gar keine oder rothgelb gefärbte Krystallisationen von isozuckersaurem Calcium. Derartige Lösungen sind mit Wasser zu verdünnen und längere Zeit mit Thierkohle zu kochen, bevor man sie weiter verarbeitet.

Das auf die angegebene Weise dargestellte isozuckersaure Calcium wird zunächst an der Luft und sodann bei 100° getrocknet. Man erhält es so als weisses Krystallpulver.

Behufs Abscheidung der freien Isozuckersäure aus ihrem Calciumsalze löst man je 25 g des letzteren in ca. 5 Litern Wasser und versetzt die siedend heisse Lösung mit etwas mehr Oxalsäure als dem auszufällenden Calcium entspricht. Die Flüssigkeit wird etwa 10 Minuten im Sieden erhalten, sodann von dem gefällten Calciumoxalat abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Aus der bis zu einem Zehntel des ursprünglichen Volumes concentrirten Flüssigkeit scheidet sich nochmals Calciumoxalat in geringer Menge ab. Die davon abfiltrirte Lösung wird eingedampft, bis sie dickflüssig zu werden beginnt, und dann sich selbst überlassen. Sie erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei hellgelber Krystalle, deren Bildung durch den angewandten geringen Ueberschuss von Oxalsäure wesentlich gefördert wird. Die durch Absaugen von der Mutterlauge getrennten Krystalle werden mit einem Gemisch aus gleichen Theilen wasserfreien Aethers und absoluten Alkohols rasch zerrieben, wonach man den Krystallbrei auf ein Saugfilter bringt und mit wenig Alkohol-Aether wäscht, welcher die färbenden Substanzen und die beigemischte Oxalsäure aufnimmt, während weisse Krystalle von reiner Isozuckersäure hinterbleiben.

Die Ausbeuten an isozuckersaurem Calcium sind recht befriedigend. Bei der Abscheidung der krystallisirten Isozuckersäure aus diesem Salze sind jedoch erhebliche Verluste unvermeidlich. Die Ausbeute an krystallisirter Isozuckersäure beträgt daher nur etwa 10 pCt. vom Gewicht des Ausgangsmateriales.

Eigenschaften der Isozuckersäure, $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$.

Die Isozuckersäure krystallisirt in langgestreckten Rhomben, welche kein Krystallwasser enthalten, bei 185° schmelzen und, stärker erhitzt, allmählich unter Abgabe von Wasser Zersetzung erleiden. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwierig in Aether. Die reine Säure lässt sich aus Wasser leicht umkrystallisiren.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 248.

Die bei der Elementaranalyse der Isozuckersäure erhaltenen Resultate sind bereits früher[1]) mitgetheilt.

Die Lösungen der Isozuckersäure drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts.

Die unter Leitung des Hrn. Geh. Rath H. Landolt von Hrn. Dr. Rudolph Wegscheider in einer Röhre von 440.33 mm Länge bei 20° im Natriumlicht ausgeführte Bestimmung der specifischen Drehung hat das nachstehende Ergebniss geliefert:

	Beobachtet			Daraus berechnet
	Procentgehalt der wässrigen Lösung	Dichte der Lösung d^{20}_4	Drehungswinkel	$(\alpha)^{20}_D$
Isozuckersäure	4.2664	1.01689	+ 8.81	46.12

Die Isozuckersäure ist eine sehr beständige Substanz. Wir haben uns bisher vergeblich bemüht, dieselbe durch Erhitzen für sich allein oder in wässeriger Lösung unter Druck in eine isomere Säure überzuführen. Es ist bemerkenswerth, dass auch das optische Drehungsvermögen der Isozuckersäure durch längeres Erhitzen ihrer wässerigen Lösung auf hohe Temperaturen in keiner Weise verändert wird. Eine 2 dm lange Schicht einer Auflösung von 10 g Isozuckersäure in 200 ccm Wasser bewirkte vor und nach dreistündigem Digeriren bei 200—220°, mittelst eines Halbschattenapparates im Natriumlicht geprüft, genau dieselbe Rechtsdrehung von 4° 40′ = 4.66°. Aus der soeben angeführten Beobachtung berechnet sich unter Zugrundelegung der Formel $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l \cdot c}$ die specifische Drehung der Isozuckersäure zu 46.66, eine Zahl, welche mit dem oben angeführten, von Hrn. Dr. Wegscheider ermittelten Werth nahezu übereinstimmt. Die Temperatur liess sich bei diesen Versuchen nicht noch höher treiben, da in diesem Falle selbst die aus bestem Kaliglas gefertigten Einschlussröhren regelmässig zersprangen.

Salze der Isozuckersäure.

Die Isozuckersäure ist zweibasisch.

Die primären und secundären Alkalimetallsalze sind wohl charakterisirte Verbindungen und leicht durch Versetzen einer abgewogenen Menge Isozuckersäure mit der erforderlichen Menge titrirter Alkalilauge sowie vorsichtiges Eindampfen der Lösung in wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten. Die primären Alkalimetallsalze reagiren sauer, die secundären neutral. Von diesen Salzen haben wir das primäre isozuckersaure Kalium, $C_6H_9KaO_8$, analysirt, welches in schönen, ½ Molekül Krystallwasser enthaltenden Prismen krystallisirt und in Wasser leicht löslich ist. Das Krystallwasser geht bei 100° fort.

Krystallwasserbestimmung:

	Berechnet für $C_6H_9KaO_8 + {}^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O	3.50	3.72 pCt.

Elementaranalyse des wasserfreien Salzes:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_6	72	29.03	28.72	—
H_9	9	3.63	3.35	—
Ka	39	15.73	—	15.81
O_8	128	51.61	—	—
	248	100.00		

Das primäre Ammoniaksalz der Isozuckersäure wird ebenso wie die primären Alkalimetallsalze erhalten.

Zu dem secundären Ammoniaksalz gelangt man, indem man Isozuckersäure wiederholt mit überschüssiger concentrirter Ammoniaklösung eindampft. Das letztere Salz krystallisirt in Nadeln und ist analysirt worden.

Ammoniakbestimmung:

	Ber. für $C_6H_8(NH_4)_2O_8$	Gefunden
NH_3	13.93	13.92 pCt.

Die secundären Erdalkalimetallsalze werden am besten durch Kochen der Isozuckersäure mit Wasser und den Carbonaten der Erdalkalimetalle dargestellt. Sie zeigen ein eigenartiges Verhalten.

Einmal krystallinisch abgeschieden, erweisen sie sich in Wasser schwer löslich; auch scheiden sie sich unter Umständen, die wir noch nicht genau haben feststellen können, bereits aus verdünnten Lösungen als Krystallpulver ab. Sie werden dagegen aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol stets als amorphe, weisse, in Wasser unschwer lösliche Niederschläge gefällt, die leicht an der Luft zerfliessen, solange noch Spuren von Verunreinigungen zugegen sind. Die Chloride der Erdalkalimetalle rufen in mit Ammoniak neutralisirten, wässerigen Lösungen der Isozuckersäure keine Fällungen hervor.

Das mehrfach erwähnte Calciumsalz, $C_6H_8CaO_8$, enthält kein Krystallwasser; Analysen desselben sind »Diese Berichte« XVII, 247 mitgetheilt.

Das Strontiumsalz, $C_6H_8SrO_8$, ist ein weisses Krystallpulver und enthält ebenso wenig wie das Calciumsalz Krystallwasser.

Strontiumbestimmung:

	Ber. für $C_6H_8SrO_8$	Gefunden
Sr	29.61	29.31 pCt.

Das in Form von Krystallkrusten erhaltene Baryumsalz, $C_6H_8BaO_8$, ist ebenfalls frei von Krystallwasser und in Wasser erheblich schwerer löslich als das krystallinische Calciumsalz.

Die Analyse desselben siehe »Diese Berichte« XVII, 248.

In concentrirten Lösungen des secundären Ammoniaksalzes der Isozuckersäure rufen Lösungen von Salzen der meisten schweren Metalle Niederschläge hervor. Auffallend ist, dass bei dem Versetzen von concentrirten Lösungen der freien Isozuckersäure mit Kupfersulfat oder Silbernitrat ein Kupfer- bezw. Silbersalz dieser Säure sich ausscheidet.

Das bislang analysirte secundäre Kupfersalz, $C_6H_8CuO_8$, ist durch Kochen einer Lösung der Isozuckersäure mit Kupfercarbonat und Ausfällen der wässerigen Lösung mit Alkohol dargestellt worden.

Die Analyse des betreffenden Kupfersalzes siehe »Diese Berichte« XVII, 249.

Das sehr schwer lösliche, secundäre Silbersalz, $C_6H_8Ag_2O_8$, wird erhalten, wenn man Lösungen eines secundären Alkalimetallsalzes oder des secundären Calciumsalzes mit Silbernitrat versetzt. Mit Ammoniak neutralisirte Lösungen der Isozuckersäure darf man zur Darstellung des Silbersalzes nicht anwenden, da der daraus durch Silbernitrat gefällte Niederschlag sich äusserst leicht unter Abscheidung metallischen Silbers zersetzt. Das auf die zuerst angegebene Weise bereitete secundäre Silbersalz ist weit beständiger und setzt erst bei längerem Kochen mit Wasser einen Silberspiegel ab.

Die Analyse des secundären Silbersalzes siehe »Diese Berichte«, XVII, 249.

Ein mit 2 Molekülen Wasser in Nadeln krystallisirendes, secundäres Bleisalz, $C_6H_8PbO_8 + 2H_2O$, welches sich aus Wasser umkrystallisiren lässt, wird gewonnen, wenn man eine heisse wässerige Lösung der Isozuckersäure mit Bleiacetat versetzt.

Krystallwasserbestimmung bei 100°:

	Berechnet für $C_6H_8PbO_8 + 2H_2O$	Gefunden
H_2O	7.99	7.99 pCt.

Bleibestimmung in dem krystallwasserfreien Salz:

	Ber. für $C_6H_8PbO_8$	Gefunden
Pb	49.88	50.05 pCt.

Isozuckersäurediäthyläther, $C_4H_4(OH)_4(CO_2C_2H_5)_2$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung schlägt man, wie neuere Versuche ergeben haben, zweckmässig den folgenden Weg ein:

Etwa 20 g vollkommen trockenen, isozuckersauren Calciums werden in 500 ccm absoluten Alkohols suspendirt.

In die Suspension leitet man Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, wobei das Calciumsalz in Lösung geht. Man stumpft die überschüssige Salzsäure durch eingetragenes, gefälltes, trockenes Calciumcarbonat ab, verdünnt die trübe Flüssigkeit mit der fünffachen Menge Wasser, filtrirt und schüttelt das Filtrat mit Chloroform aus. Bei dem Verdunsten desselben hinterbleibt der gebildete Isozuckersäurediäthyläther in eisblumenartigen Krystallgebilden. Die Verbindung löst sich unschwer in Wasser, leichter noch in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Bei dem Verdunsten des zuletzt genannten Lösungsmittels erhält man sie in schönen, weissen Nadeln. Sie schmilzt im reinen Zustande bei 73°.

Die Elementaranalyse des Isozuckersäurediäthyläthers siehe »Diese Berichte« XVII, 249.

Es ist besonders bemerkenswerth, dass der Isozuckersäurediäthyläther sich unzersetzt destilliren lässt. Er geht in einem schwachen Kohlensäurestrom bei 250° (uncorr.) über, indem nur ganz geringe Mengen desselben unter Abspaltung von Wasser, Alkohol, Kohlensäure u. s. f. und Bildung eines kohligen Rückstandes zerfallen. Dieser Zerfall wird ganz vermieden, wenn man die Destillation im luftverdünnten Raum vornimmt. Auffälliger Weise wird der Siedepunkt des Körpers durch den stark verminderten Druck nicht herabgedrückt. Wir beobachteten unter den zuletzt angeführten Bedingungen ebenfalls eine Siedetemperatur von 250°.

Die Hoffnung, die Molekulargrösse des Isozuckersäurediäthyläthers durch Bestimmung seiner Dampfdichte controliren zu können, hat sich nicht verwirklicht. Sowohl bei dem Arbeiten in der Barometerleere als nach dem Gasverdrängungsverfahren trat Zersetzung ein, sobald die Temperatur genügend gesteigert wurde, um den verdampften Aether in den vollkommenen Gaszustand überzuführen.

Wässerige Lösungen des Isozuckersäurediäthyläthers drehen die Ebene der polarisirten Lichtstrahlen nach rechts. Die specifische Drehung der Verbindung ist noch nicht mittelst eines Präcisionsapparates festgestellt worden. Ein mit einem kleineren Halbschattenapparat ausgeführter Vorversuch lieferte das folgende Resultat:

Eine 2 dcm lange Schicht einer Auflösung von 5 g des Isozuckersäurediäthyläthers in 100 ccm Wasser bewirkte im Natriumlicht eine Rechtsdrehung von $3°\,33' = 3.55°$, woraus sich nach der Formel $[\alpha] = \frac{100\,\alpha}{l.\,c.}$ die specifische Drehung der Substanz zu 35.5 ergeben würde.

Esoanhydrid des Isozuckersäurediamids, $C_4H_4O.(OH)_2(CONH_2)_2$.

Die beiden Alkoholreste (OC_2H_5) des Isozuckersäurediäthyläthers lassen sich mit grösster Leichtigkeit gegen zwei Ammoniakreste (NH_2) austauschen; merkwürdiger Weise findet dabei immer gleichzeitig die Abspaltung von 1 Molekül Wasser statt, so dass nicht das normale Diamid der Isozuckersäure, sondern das normale Diamid eines inneren Anhydrids der Isozuckersäure entsteht. Wir werden später erläutern, zu welcher Vorstellung von der Constitution der betreffenden Verbindung man auf Grund der bisher angestellten Versuche gelangt.

Behufs Darstellung des obigen Amids löst man den Isozuckersäurediäthyläther in alkoholischem Ammoniak, von welchem man einen geringen Ueberschuss anwendet, und überlässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in einem verschlossenen Gefässe sich selbst. Nach wenigen Stunden scheiden sich Krystalle aus der Flüssigkeit ab. Wenn man dieselbe sodann von Zeit zu Zeit schüttelt, so gesteht sie binnen Kurzem zu einem Brei von Krystallen. Die davon durch Absaugen getrennte Lösung liefert beim Eindampfen nur noch geringe Mengen des gebildeten Amids. Dieses schmilzt bei 226°, löst sich leicht in Wasser, wird aber von Alkohol und Aether nur schwierig, von Chloroform und Benzol fast garnicht aufgenommen. Die Substanz wirkt in wässeriger Lösung optisch schwach rechtsdrehend. Bei einem mit einem kleineren Halbschattenapparat ausgeführten Vorversuch wurde beobachtet, dass eine 2 dem lange Schicht einer Auflösung von 5 g des obigen Amids in 100 ccm Wasser im Natriumlicht eine Rechtsdrehung von 43′ = 0.716° bewirkt, was einer specifischen Drehung der Substanz von 7.16 entsprechen würde.

Der auffällige Austritt von 1 Molekül Wasser bei der Bildung des Körpers ist der Grund gewesen, dass wir Präparate von verschiedenen Darstellungen wiederholt analysirt haben. Die dabei erhaltenen, hierunter angeführten Resultate lassen über die Zusammensetzung der Verbindung keinen Zweifel übrig.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
C_6	72	37.89	38.12	37.59	37.85	38.03	38.21	—	—	—
H_{10}	10	5.27	5.72	5.87	5.78	5.47	5.32	—	—	—
N_2	28	14.73	—	—	—	—	—	14.44	14.30	14.86
O_5	80	42.11	—	—	—	—	—	—	—	—
	190	100.00								

Bei dem Kochen des beschriebenen Amids mit wässeriger Salzsäure wird es mit grösster Leichtigkeit in Isozuckersäure zurück ver-

wandelt; es ist uns nicht gelungen, dabei ein inneres Anhydrid der Isozuckersäure als Zwischenglied aufzufinden.

Esoanhydrid des Isozuckersäuredianilids, $C_4H_4O.(OH)_2(CO.NHC_6H_5)_2$.

Der mehrfach erwähnte Austritt von 1 Molekül Wasser bei der Bildung der soeben beschriebenen Verbindung hat uns veranlasst, zu versuchen, ob ein substituirtes Ammoniak in analoger Weise wie Ammoniak auf den Isozuckersäurediäthyläther einwirkt. Wir haben zu diesem Zweck Anilin gewählt.

Die Alkoholreste (OC_2H_5) des Isozuckersäurediäthyläthers lassen sich weit schwieriger gegen Anilinreste (NHC_6H_5) als gegen Amidgruppen austauschen. Die Reaction gelingt unter folgenden Bedingungen. Man erhitzt den Isozuckersäurediäthyläther mit einer zur Auflösung desselben in der Hitze soeben ausreichenden Menge Anilin 3—4 Stunden in einem Kolben mit Luftkühler. Die Lösung gesteht bei dem Erkalten zu einem dicken Syrup, aus welchem sich bei dem Behandeln mit Aether Krystalle abscheiden. Die von der Lösung abfiltrirten Krystalle werden mit Aether gewaschen, bis sie eine rein weisse Farbe angenommen haben. Das Reactionsproduct löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether, Chloroform und Benzol. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Substanz in weissen Nadeln erhalten, welche bei 231° schmelzen.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen, dass das obige Dianilid dem vorher beschriebenen Diamid genau analog zusammengesetzt ist, d. h. dass sich bei der Einwirkung von Anilin auf Isozuckersäureäthyläther ebenfalls ausser 2 Mol. Alkohol 1 Mol. Wasser abspaltet.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{18}	216	63.16	63.38	—
H_{18}	18	5.26	5.43	—
N_2	28	8.19	—	8.14
O_5	80	23.39	—	—
	342	100.00		

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass der Isozuckersäurediäthyläther sich aus einer heissen Lösung in Anilin beim Erkalten zunächst unverändert wieder ausscheidet und dass die Amidgruppen des vorher beschriebenen Diamids sich selbst bei starkem Erhitzen nur langsam und unvollständig durch Anilinreste verdrängen lassen.

Versuche zur Ermittelung der chemischen Constitution der Isozuckersäure und ihrer Derivate.

Umwandlung der Isozuckersäure in normale Adipinsäure, $HO_2C---CH_2---CH_2---CH_2---CH_2---CO_2H$.

Die Isozuckersäure wird von Jodwasserstoffsäure zu normaler Adipinsäure reducirt. Um diese Umwandlung zu bewirken, digerirt man 5 g Isozuckersäure mit 50 g Jodwasserstoffsäure von 1.67 Vol.-Gew. unter Hinzufügen von 2 g rothen Phosphors ca. 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 145—150°.

Der Inhalt der Röhre wird mit Wasser verdünnt, die Lösung filtrirt und das Filtrat mit Natriumbisulfitlösung entfärbt. Von letzterer sind gewöhnlich nur wenige Tropfen erforderlich. Aether entzieht der farblosen Lösung rohe Adipinsäure, welche man als gelben Krystallbrei erhält. Um dieselbe zu reinigen, kocht man ihre wässerige Lösung einige Zeit mit Thierkohle und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit wiederum mit Aether aus. Dieser hinterlässt die normale Adipinsäure in rein weissen Krystallen, welche bei 148° schmelzen und auch die übrigen Eigenschaften der normalen Adipinsäure zeigen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_6	72	49.32	49.29
H_{10}	10	6.85	6.94
O_4	64	43.83	—
	146	100.00	

Hr. Dr. A. Fock hat die Güte gehabt, die aus der Isozuckersäure dargestellte Adipinsäure einer krystallographischen Prüfung zu unterwerfen und macht uns über die Ergebnisse seiner Versuche die folgende Mittheilung:

»Die der Untersuchung unterworfene Adipinsäure bestand aus kleinen, farblosen, trüben Blättchen, an denen ebene Seiten- bezw. Endflächen nur höchst unvollkommen ausgebildet waren.

Krystallsystem: wahrscheinlich monosymmetrisch.

Beobachtete Formen: $\infty\breve{P}\infty$ (010), $o\,P$ (001), $\infty\,P$ (110). Krystalle tafelförmig nach der Basis. Messbar waren allein die Prismenflächen; es wurde gefunden: $110 : 1\bar{1}0 = 24^0\,40'$. Ausserdem wurde der ebene Winkel β gemessen, gefunden $= 73^0$. Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene (010) und im stumpfen Winkel β ca. 45° gegen die Verticalaxe geneigt, feste Mittellinie = Axe b.

Axenwinkel in Luft $2E =$ ca. $47\frac{1}{2}^0$ für Natriumlicht.

Dispersion der optischen Axen sowie gekreuzte Dispersion gering und wegen der ausnahmslos trüben Krystalle nicht deutlich zu erkennen.«

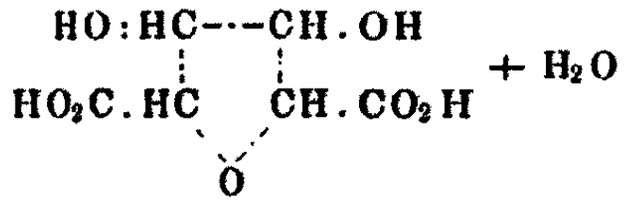
Die Ausbeute an reiner Adipinsäure betrug bei mehreren Operationen 8—10 pCt. vom Gewicht der angewandten Isozuckersäure. Diese Ausbeute erscheint gering, ist aber thatsächlich nicht so unbedeutend, was ersichtlich wird, wenn man den mit den Reinigungsprocessen unvermeidlich verbundenen, grossen Verlusten und besonders der Schwierigkeit Rechnung trägt, wässerigen Lösungen kleine Mengen von Adipinsäure durch Aether vollständig zu entziehen. Ferner erscheint es von vornherein wahrscheinlich, dass bei der obigen Reaction neben der Adipinsäure Producte einer weniger weit fortgeschrittenen Reduction der Isozuckersäure gebildet werden. Wir vermutheten zumal, dass sich unter den Reactionsproducten eine Lactoncarbonsäure befinden würde, haben aber bis jetzt vergeblich nach einem derartigen Zwischengliede gesucht. Auch Versuche, dasselbe durch eine weniger energische Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Isozuckersäure zu erhalten, führten bislang nicht zum Ziel.

Aus der Umwandlung der Isozuckersäure in normale Adipinsäure ergiebt sich, dass die Kohlenstoffatome der Isozuckersäure ebenso wie die der Adipinsäure in einer Reihe angeordnet sind.

Es fragt sich nun, wie die vier Sauerstoffatome, welche die Isozuckersäure mehr als die Adipinsäure enthält, im Molekül der ersteren Verbindung gebunden bezw. vertheilt sind.

Eine etwa nach Art der Dioxyweinsäure [Carboxytartronsäure][1]) zusammengesetzte Ketonsäure kann die Isozuckersäure nicht sein, ihre verhältnissmässig grosse Beständigkeit, sowie die Thatsache, dass weder die freie Säure noch ihr Aethyläther mit Phenylhydrazin die so charakteristische Ketonreaction giebt, sprechen entschieden gegen eine solche Auffassung.

Die beschriebenen Bildungen innerer Anhydride des Isozuckersäurediamids und Isozuckersäuredianilids, sowie der später erwähnte leichte Uebergang der Isozuckersäure in Furfuran-α-carbonsäure (Brenzschleimsäure) und Furfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure (Dehydroschleimsäure) haben uns wiederholt die Frage aufwerfen lassen, ob die Isozuckersäure nicht ein krystallwasserhaltiges Dioxyderivat einer Tetrahydrofurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure etwa von folgender Formel:



[1]) Siehe A. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. CCXXI, 220.

sei. Die Thatsache, dass der Isozuckersäurediäthyläther sich unzersetzt übersieden lässt, ohne in Wasser und eine wasserärmere Verbindung zu zerfallen, sowie die Beobachtung, dass die Isozuckersäure selbst beim Schmelzen, d. i. bei dem Erhitzen auf 185°, Wasser noch nicht verliert, schliessen nach unserer Ansicht auch diese Auffassung aus.

Es bleibt weiter die Möglichkeit, dass in der Isozuckersäure vier alkoholartig gebundene Wasserreste gleichmässig an vier Kohlenstoffatome vertheilt sind, dass die Isozuckersäure eine normale Tetraoxyadipinsäure ist.

Ob diese Auffassung zutrifft oder nicht, muss sich durch das Studium der Acetylabkömmlinge der Isozuckersäure entscheiden lassen. In der Regel sind die Aether von Alkoholsäuren besser als die freien Alkoholsäuren zu acetyliren; wir haben daher den Isozuckersäurediäthyläther der Einwirkung von Acetylchlorid unterworfen.

Tetracetylisozuckersäurediäthyläther,

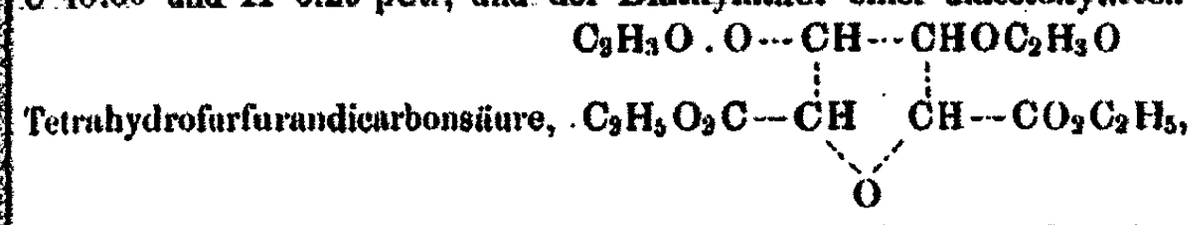
$$C_2H_5O_2C.(CH.OC_2H_3O)_4.CO_2C_2H_5,$$

bildet sich bei einstündigem Digeriren von Isozuckersäurediäthyläther mit überschüssigem Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Man führt die Operation in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben aus und setzt auf das Kühlrohr ein U-förmig gebogenes Chlorcalciumrohr, um das Eindringen von Wasserdämpfen in den Apparat zu verhindern. Das Reactionsproduct wird in Aether aufgenommen und die ätherische Lösung vorsichtig mit Wasser geschüttelt, um das überschüssige Acetylchlorid zu zerstören, sowie dessen Zersetzungsproducte, Essigsäure und Salzsäure, zu entfernen. Die bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende, gelblichweisse Krystallmasse reinigt man durch Auflösen in Wasser und Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether. Das so dargestellte Acetylderivat des Isozuckersäurediäthyläthers bildet rein weisse Nadeln, welche von Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht aufgenommen werden und bei 47° schmelzen. Die Verbindung zersetzt sich an feuchter Luft allmählich unter Bildung von Essigsäure.

Die bei der Elementaranalyse der Substanz erhaltenen Zahlen stimmen am besten auf den Tetracetylabkömmling des Isozuckersäurediäthyläthers, wie aus der folgenden Zusammenstellung erhellt:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{18}	216	49.77	49.39	49.32
H_{26}	26	6.00	6.19	6.28
O_{13}	192	44.23	—	—
	434	100.00		

Bei der Beurtheilung des Werthes der angeführten, analytischen Zahlen muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Procentgehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff, welche von Tetra-, Tri- und Diacetylderivaten des Isozuckersäurediäthyläthers verlangt werden, nicht sehr weit von einander abweichen. Es verlangt die Formel des Triacetylabkömmlings C 48.99 und H 6.12 pCt., des Diacetylabkömmlings C 48.00 und H 6.29 pCt., und der Diäthyläther einer diacetoxylirten



d. i. eine Verbindung, welche wir aus bereits erläuterten Gründen ebenfalls in Betracht gezogen haben, würde 50.60 pCt. Kohlenstoff und 6.03 pCt. Wasserstoff enthalten.

Um zwischen den verschiedenen, in Betracht kommenden Formeln zu entscheiden, muss der Acetylgehalt der bei 47° schmelzenden Verbindung direct bestimmt werden. Es kann dies unschwer auf folgendem Wege geschehen.

Das obige Acetylderivat wird glatt und vollständig in Alkohol, neutrales isozuckersaures Magnesium und Magnesiumacetat zerlegt, wenn man es circa 24 Stunden mit Wasser und gefälltem Magnesiumhydrat zum Sieden erhitzt. Aus der Menge der dabei in Lösung gegangenen Magnesia lässt sich mithin die Anzahl der vorhandenen Acetylgruppen erschliessen. Die Mengenverhältnisse, welche hierbei in Frage kommen, sind die folgenden:

Es würden auflösen:

100	Theile	des	Tetracetylderivats	27.65	Theile	Magnesia (MgO),
100	»	»	Triacetylderivats	25.55	»	»
100	»	»	Diacetylderivats	22.85	»	»
100	»	»	diacetoxylirten Tetrahydrofurfurandicarbonsäureäthyläthers	24.09	Theile	» .

Der Versuch hat ergeben, dass 100 Theile der betreffenden Acetylverbindung circa 28 Theile Magnesia in Lösung bringen.

Da die Ausführung dieser Bestimmung die Anwesenheit einer verhältnissmässig grossen Quantität Wassers erheischt, so muss bei der Berechnung des analytischen Ergebnisses die Löslichkeit des Magnesiumhydrats in Wasser, so gering sie ist, berücksichtigt werden. Wir haben unserer Rechnung als Löslichkeitsverhältniss der Magnesia in Wasser, wie üblich, 1 Theil MgO in 100000 Theilen Wasser zu Grunde gelegt.

Das mitgetheilte Ergebniss der angestellten Versuche lässt deutlich ersehen, dass es sich in dem vorliegenden Falle nur um ein

Tetracetylderivat der Isozuckersäure handeln kann, und die oben angeführten Ergebnisse der Elementaranalyse finden dadurch eine willkommene Bestätigung.

Um bei der obigen Magnesiabestimmung aus der Rechnung den einen vielleicht nicht völlig zuverlässigen Factor: das Löslichkeitsverhältniss der Magnesia, zu eliminiren, haben wir unter der nunmehr begründeten Annahme, dass Tetracetylisozuckersäurediäthyläther in der bei 47° schmelzenden Verbindung vorliege, eine der zum obigen Versuch angewandten Menge des Tetracetylisozuckersäurediäthyläthers äquivalente Menge von Isozuckersäurediäthyläther unter gleichen Bedingungen und zumal unter Anwendung derselben Menge Wassers durch Kochen mit Magnesiumhydrat verseift, die dabei in Lösung gegangene Menge Magnesia von derjenigen in Abzug gebracht, welche von der äquivalenten Menge der Acetylverbindung gelöst wird und die Differenz an Magnesia auf Acetyl berechnet. Wir haben den Acetylgehalt der bei 47° schmelzenden Substanz so zu 38—39 pCt. gefunden.

Der Acetylgehalt des Tetracetylisozuckersäurediäthyläthers beträgt 39.57 pCt. Das Triacetylderivat verlangt 32.90 pCt., das Diacetylderivat 24.67 pCt. und der diacetoxylirte Tetrahydrofurfurandicarbonsäureäthyläther 25.90 pCt. Acetyl.

Durch die vorstehenden Versuche wird der Isozuckersäurediäthyläther als Tetraoxyadipinsäurediäthyläther und die Isozuckersäure selbst als normale Tetraoxyadipinsäure charakterisirt.

Um die Anzahl der in dem Isozuckersäurediäthyläther vorhandenen Hydroxylgruppen auch noch auf anderem Wege zu bestimmen, haben wir uns nach dem Vorgange von H. Tessmer[1]) bemüht, Carbanil an den obigen Aether zu addiren und zu dem Ende beide Körper unter den verschiedensten Bedingungen auf einander wirken lassen. Diese Versuche haben ergeben, dass selbst bei längerem Erhitzen des Gemisches auf den Siedepunkt des Carbanils der grösste Theil des Isozuckersäurediäthyläthers unangegriffen bleibt. Geringe Antheile desselben zersetzen sich unter Wasserabspaltung, wodurch die Bildung von Diphenylharnstoff veranlasst wird.

Acetylderivat der Isozuckersäure.

Die Isozuckersäure löst sich unter Salzsäureentwickelung in überschüssigem Acetylchlorid, wenn man sie damit unter sorgfältigem Ausschluss der Feuchtigkeit mehrere Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt. Bei dem Abdestilliren des Acetylchlorids bleibt eine bei 101° schmelzende Krystallmasse zurück, die wir durch Trocknen

[1]) Diese Berichte XVIII, 968.

über gebranntem Kalk im luftverdünnten Raum, sowie durch wiederholtes Aufnehmen in wasserfreiem Chloroform und Verdunsten des Chloroforms bis jetzt vergeblich versucht haben, von den letzten Resten anhaftenden Acetylchlorids zu befreien. Die betreffende, bei 101° schmelzende Substanz ist voraussichtlich Tetracetylisozuckersäure; sie erleidet bei Zutritt von Feuchtigkeit unter Abspaltung von Essigsäure eine partielle Zersetzung und wird bei dem Erhitzen mit Wasser in Essigsäure und Isozuckersäure zerlegt. Wir haben aus den angeführten Gründen deutlich sprechende Zahlen bei der Analyse des Körpers nicht erhalten.

Nur einmal, als wir den bei dem Eindampfen einer Chloroformlösung erhaltenen Rückstand in Aether aufnahmen und die ätherische Lösung mit Wasser schüttelten, wurde von letzterem eine Acetylverbindung aufgenommen, welche grössere Beständigkeit zeigte. Der Körper hinterblieb bei vorsichtigem Verdunsten des Wassers in weissen, ebenfalls bei 101° schmelzenden Nadeln und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf das Monokrystallhydrat der Tetracetylisozuckersäure, $(CH.OC_2H_3O)_4(CO_2H)_2 + 1H_2O$, stimmen.

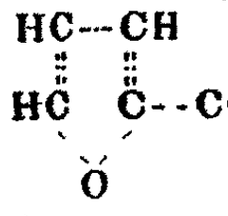
	Theorie		Versuch
C_{14}	168	42.42	42.25 pCt.
H_{20}	20	5.06	5.12 »
O_{13}	208	52.52	— »
	396	100.00	

Es ist uns nicht gelungen, die Bedingungen genau fest zu stellen, unter denen diese beständige Modification der acetylirten Isozuckersäure entsteht. Wir haben die darauf bezüglichen Versuche nicht weiter verfolgt, da schon vorher das Studium des acetylirten Isozuckersäurediäthyläthers uns über die Anzahl der in der Isozuckersäure vorhandenen Hydroxylgruppen den gewünschten Aufschluss gegeben hatte.

Bildung von ungesättigten Verbindungen der sechsten Kohlenstoffreihe aus der Isozuckersäure.

Die Isozuckersäure geht unter Abspaltung von Wasser leicht in ungesättigte Verbindungen der sechsten Kohlenstoffreihe über, welche, soweit unsere bisherigen Beobachtungen reichen, sämmtlich der Furfurangruppe angehören.

Furfuran-α-carbonsäure (Brenzschleimsäure),



Wenn man die Isozuckersäure vorsichtig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Zersetzung ein, indem zunächst Wasser, später auch

Kohlensäure sich abspaltet. Führt man die Operation im Kohlensäurestrome in einer Retorte aus, so beschlagen die kühleren Theile derselben nach kurzer Zeit mit einem weissen Sublimat, das sich aus glänzenden Blättchen zusammensetzt und, eine sorgfältige Leitung des Processes vorausgesetzt, aus nahezu reiner, bei 133—134° schmelzender Furfuran-α-carbonsäure (Brenzschleimsäure) besteht. Furfuran-α-carbonsäure lässt sich aus unreineren Präparaten leicht durch Umwandlung in ihr Baryumsalz, Entfärben der Baryumsalzlösung mit Thierkohle, Fällen des Baryums aus der heissen Lösung mit Schwefelsäure, Abfiltriren des Baryumsulfats und Ausschütteln des erkalteten Filtrats mit Aether in völlig reinem Zustande gewinnen.

Furfuran-α-carbonsäure entsteht aus der Isozuckersäure nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_8 = C_5H_4O_3 + 3\,H_2O + CO_2.$$

Der Process kann so geführt werden, dass dabei nur ein ganz geringer, kohliger Rückstand entsteht. Man erhält dann recht befriedigende Ausbeuten an Brenzschleimsäure; gleichwohl entsprechen dieselben niemals annähernd den von der Theorie geforderten Mengen. Fast scheint es, als ob bei der trockenen Destillation der Isozuckersäure ein Theil derselben noch weiter zersetzt und in Furfuran umgewandelt wird. Die grosse Flüchtigkeit des Furfurans, auf welche besonders H. Limpricht[1]) hingewiesen hat, würde den sonst schwer zu deutenden Substanzverlust bei der obigen Operation in befriedigender Weise erklären.

Die aus der Isozuckersäure dargestellte Furfuran-α-carbonsäure zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der auf anderen Wegen bereiteten Brenzschleimsäure, besonders dieselbe leichte Sublimirbarkeit, welche bei oberflächlicher Prüfung zur Verwechselung dieser Säure mit Benzoësäure führen könnte, die nämliche Eisenchloridreaction u. s. f.

Die Elementaranalyse der aus Isozuckersäure dargestellten Furfuran-α-carbonsäure siehe »Diese Berichte XVII, 250«.

Wenn man die trockene Destillation der Isozuckersäure mit genügender Vorsicht ausführt, so gelangt man, wie schon bemerkt, direct zu nahezu reiner Brenzschleimsäure. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass bei diesem Process namhafte Mengen der in Wasser leichter löslichen, niedriger schmelzenden Isopyroschleimsäure[2]) nicht entstehen. Wir haben noch nicht Zeit gefunden, durch das Experiment endgültig zu entscheiden, ob die letztere Säure sich aus der Isozuckersäure überhaupt nicht bildet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLXV, 281 — 282.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CLXV, 298.

Furfuran-α-α'-dicarbonsäure (Dehydroschleimsäure),



Nach Darstellung der Furfuran-α-carbonsäure aus der Isozuckersäure haben wir versucht, dieser Wasser zu entziehen, ohne daraus gleichzeitig Kohlensäure abzuspalten, und als wasserentziehendes Mittel gasförmige Salzsäure in Anwendung gebracht. Die Isozuckersäure ist ungemein beständig gegen Halogenwasserstoffsäuren. Sie wird z. B. nur spurenweise zersetzt, wenn man sie in einer Atmosphäre von trockenem Salzsäuregas im Oelbade über ihren Schmelzpunkt erhitzt und die Temperatur längere Zeit auf ca. 200° erhält.

Wenn man aber kleine Portionen von Isozuckersäure in Kugelröhren in einem Strom trockenen Salzsäuregases vorsichtig erhitzt, bis die sich stark aufblähende Masse theilweise sublimirt, so verläuft die Reaction in dem oben bezeichneten Sinne. Der Inhalt der Röhren löst sich beim Kochen mit Wasser bis auf einen geringen humusartigen Rückstand auf. Aus der durch Thierkohle entfärbten Lösung krystallisirt beim Eindampfen eine Verbindung in mikroskopischen Nadeln, welche bei 300° noch nicht schmilzt, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt, bei raschem Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in Furfuran-α-carbonsäure übergeht, alle bekannten Eigenschaften der Dehydroschleimsäure[1]) zeigt, besonders mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung die von Klinkhardt zuerst beobachtete[2]), für diese Säure äusserst charakteristische, durchsichtige Gallerte giebt und unzweifelhaft identisch mit der Dehydroschleimsäure ist. Nur die von R. Heinzelmann gemachte Angabe[3]), dass die Dehydroschleimsäure nahezu unlöslich in Aether sei, vermögen wir nicht zu bestätigen; wir haben wiederholt constatirt, dass dieselbe einer mit Salzsäure angesäuerten, wässerigen Lösung ihres Baryumsalzes beim Schütteln mit Aether entzogen wird.

Elementaranalyse:

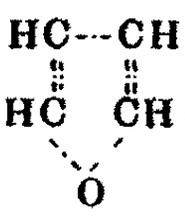
		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_6	72	46.16	45.70	45.95
H_4	4	2.56	2.67	2.65
O_5	80	51.28	—	—
	156	100.00.		

[1]) R. Heinzelmann, Ann. Chem. Pharm. CXCIII, 137; E. Seelig, Diese Berichte XII, 1081; H. Klinkhardt, Journ. prakt. Chem., N. F. XXV, 41 (Jahrgang 1882).

[2]) loc. cit. pag. 46.

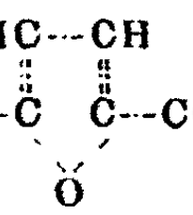
[3]) Ann. Chem. Pharm. CXCIII, 188.

Die bei dem Studium der Brenzschleimsäure (Furfuran-α-carbonsäure) von den verschiedensten Seiten gemachten Erfahrungen, die Bildungsweisen und Umsetzungen dieser Säure, die isomeren Substitutionsproducte derselben und zumal die Isomerie der von H. B. Hill und C. R. Sanger eingehend studirten Brombrenzschleimsäuren, über welche Verbindungen die genannten Forscher erst neuerdings [1]) im Zusammenhang berichtet haben, lassen sich am ungezwungensten deuten, wenn man das der Brenzschleimsäure zu Grunde liegende Furfuran nach der



Formel: HC=CH constituirt annimmt. Geht man von dieser Furfuran-
HC CH
 O

formel aus, so muss die Constitution der aus einer normalen Tetraoxyadipinsäure entstehenden Furfurandicarbonsäure durch die Formel:



HO$_2$C—C=C—CO$_2$H wiedergegeben werden. Im Sinne dieser
HC CH
 O

Formel ist die Dehydroschleimsäure als Furfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure zu bezeichnen.

Aehnlich wie gasförmige Salzsäure wirkt entwässerte Oxalsäure auf Isozuckersäure ein. Unterwirft man ein inniges Gemenge beider Säuren vorsichtig der trockenen Destillation, so erhält man ein Sublimat, welches neben Oxalsäure Furfuran-α-carbonsäure und Furfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure enthält. Die Oxalsäure lässt sich aus dem Gemisch durch Ueberführen der Säuren in ihre Calciumsalze als unlösliches Calciumoxalat abtrennen. Die Calciumsalze der Brenzschleimsäure und Dehydroschleimsäure sind in Wasser leicht löslich. Die Furfuran-α-carbonsäure wird von Wasser und Aether leichter als die Furfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure aufgenommen. Die beiden Säuren lassen sich durch methodisches Umkrystallisiren aus den genannten Lösungsmitteln von einander trennen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Isozuckersäure.

Die Isozuckersäure wird von Phosphorpentachlorid nur langsam angegriffen. Wir haben beide Körper unter verschiedenen Bedingungen — bei 100°, der Siedetemperatur des Phosphoroxychlorids und endlich

[1]) Ann. Chem. Pharm. CCXXXII, 42.

in zugeschmolzenen Röhren bei 180° — auf einander wirken lassen, ohne zu wesentlich von einander abweichenden Resultaten zu gelangen. Der Weg, welcher am sichersten zu einem gut krystallirenden Reactionsproduct führt, ist nach unseren Erfahrungen der folgende:

Hydrochlorfurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure (Hydrochlordehydroschleimsäure), $(C_4H_3ClO)(CO_2H)_2$.

Ein Gemisch aus Isozuckersäure (1 Mol.) und Phosphorpentachlorid (6 Mol.) wird in einer mit Rückflusskühler versehenen, durch ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr vor dem Eintritt von Feuchtigkeit geschützten Retorte so lange (ca. 50 Stunden) erhitzt, bis die Salzsäureentwickelung aufhört und die verflüssigte Masse beim Erkalten nicht mehr unter Abscheidung von krystallisirtem Phosphorpentachlorid theilweise erstarrt. Die Verbindungsstellen von Retorte, Zwischenstück und Kühler dichtet man mit Kork und Kautschuk, indem man den Apparat so construirt, dass das Dichtungsmittel den aufsteigenden Dämpfen des Phosphorpentachlorids möglichst wenig Oberfläche darbietet.

Nach beendigter Reaction siedet man das gebildete Phosphoroxychlorid ab, unterbricht aber die Destillation, sobald der Siedepunkt der übergehenden Flüssigkeit einige Grade höher als 110° steigt. Der Rückstand wird nach und nach mit concentrirter Sodalösung übergossen, wobei anfangs eine heftige Reaction eintritt. Man erwärmt das Gemisch gelinde, sobald die Reaction nachlässt, verdünnt mit Wasser, säuert mit Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Da Aether das Reactionsproduct der wässerigen Lösung nur sehr langsam entzieht, ist ein wiederholtes Ausschütteln nothwendig; auch empfiehlt es sich, die mit Aether erschöpfte wässerige Lösung mit Soda zu neutralisiren, die Flüssigkeit einzudampfen, die Mutterlauge von dem dabei auskrystallisirenden Glaubersalz abzugiessen, wieder mit Schwefelsäure anzusäuern und nochmals mit Aether auszuziehen. Die vereinigten Aetherauszüge hinterlassen beim Abdestilliren des Aethers eine gelbe Krystallmasse. Dieselbe wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und zur Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich eine chlorhaltige, organische Säure in langen, weissen Nadeln aus. Dieselbe schmilzt noch nicht bei 340°, ist wenig löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser, wird auch von Alkohol und Aether, nicht aber von Chloroform, Benzol und Ligroïn aufgenommen. Die neue Säure enthält im Molekül die Elemente der Salzsäure und der Furfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure, wesshalb wir sie als Hydrochlorfurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure, bezw. als Hydrochlordehydroschleimsäure bezeichnet haben.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	II.	III.	IV.
C_6	72	37.40	37.94	37.20	—	—
H_5	5	2.59	2.62	2.51	—	—
Cl	35.5	18.45	—	—	18.92	18.38
O_5	80	41.56	—	—	—	—
	192.5	100.00				

Die Hydrochlorfurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure bildet ein in Prismen krystallisirendes, lösliches Baryumsalz und ein beim Eindampfen der wässerigen Lösung in Nadeln sich abscheidendes Calciumsalz. In einer mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung der Hydrochlorfurfuran-$\alpha\alpha'$-dicarbonsäure erzeugen Bleiacetat, Silbernitrat und Zinksulfat weisse Niederschläge; Kupfersulfat ruft darin eine hellgrüne, krystallinische Fällung hervor.

Das auf die angegebene Weise dargestellte Silbersalz lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 80° trocknen, und hat bei der Silberbestimmung die folgende Zahl gegeben:

Ber. für $C_6H_3ClAg_2O_5$		Gefunden
Ag	53.13	52.82 pCt.

Hydrochlorfurfuran-α-α'-dicarbonsäurediäthyläther, $(C_4H_3ClO)(CO_2C_2H_5)_2$, wird durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der obigen Säure in absolutem Alkohol dargestellt. Man verjagt den überschüssigen Alkohol, neutralisirt den Rückstand mit Soda und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt den Diäthyläther der Säure in weissen, bei 40° schmelzenden Nadeln, welche von den bekannten Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden und sich am besten aus Chloroform umkrystallisiren lassen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	II.
C_{10}	120	48.29	48.19	—
H_{13}	13	5.23	5.04	—
Cl	35.5	14.29	—	14.87
O_5	80	32.19	—	—
	248.5	100.00		

Die Hydrochlorfurfuran-α-α'-dicarbonsäure lässt sich unschwer in Salzsäure und Furfuran-α-α'-dicarbonsäure zerlegen. Diese Umwandlung wird z. B. bewirkt, wenn man eine Lösung der Hydrochlorfurfuran-α-α'-dicarbonsäure in überschüssiger, wässeriger oder alkoholischer Alkalilauge einige Zeit kocht, oder die Substanz vorsichtig der trockenen Destillation unterwirft, wobei unter Abspaltung von Salzsäure Dehydroschleimsäure sublimirt.

Die aus der Hydrochlorfurfuran-α-α'-dicarbonsäure erhaltene Dehydroschleimsäure hat bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen gegeben; das zu Versuch I verwandte Präparat ist durch Kochen mit Alkalilauge, das zu Versuch II benutzte durch trockene Destillation dargestellt worden.

	Berechnet für $C_6H_4O_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	46.16	46.03	45.98
H	2.56	2.88	2.74

Die Präparate I und II zeigen in gleicher Weise die bereits erwähnte, für Dehydroschleimsäure charakteristische Reaction mit Eisenchlorid, dieselben Löslichkeitsverhältnisse und geben genau ebenso wie Dehydroschleimsäure schwer lösliche Silber-, Blei-, Kupfer- und Zinksalze und leichter lösliche, gut krystallisirende Baryum- und Calciumsalze.

Die Bestimmung des Silbers in dem Silbersalz hat zu folgendem Resultat geführt:

	Ber. für $C_6H_2Ag_2O_5$	Gefunden
Ag	58.38	58.17 pCt.

Die aus der Hydrochlorfurfuran-α-α'-dicarbonsäure gewonnene Dehydroschleimsäure ist endlich auch durch Darstellung ihres Diäthyläthers als solche charakterisirt worden; der Schmelzpunkt des Aethers wurde genau, wie von R. Heinzelmann angegeben[1]) bei 47° liegend gefunden.

Die Isozuckersäure ist, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, besonders dadurch ausgezeichnet, dass sie bei Steigerung der Temperatur oder unter Einwirkung wasserentziehender Agentien in Furfuranderivate übergeht. Von ihren nächsten Derivaten darf man daher dasselbe Verhalten erwarten.

Der Isozuckersäurediäthyläther ist unzersetzt flüchtig. Es ist uns noch nicht gelungen, ein Verfahren aufzufinden, welches die directe Umwandlung dieses Körpers in Dehydroschleimsäurediäthyläther gestattet.

Eine der Furfurangruppe angehörige Substanz lässt sich dagegen ohne Schwierigkeit aus dem oben beschriebenen Esoanhydrid des Isozuckersäurediamids gewinnen.

Furfuran-α-carbonsäureamid (Brenzschleimsäureamid), $(C_4H_3O)CO \cdot NH_2$.

Wenn man das Esoanhydrid des Isozuckersäurediamids der trockenen Destillation in einem schwachen Kohlensäurestrom unterwirft, so

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXCIII, 191.

setzt sich im Halse der Retorte ein hellbraun gefärbtes, rasch erstarrendes Oel ab, welches aus unreinem Brenzschleimsäureamid besteht. Die schwieriger condensirbaren Antheile des Destillats, welche sich erst im Kühler verdichten, enthalten ausser Wasser und Brenzschleimsäureamid noch kleine Mengen von Pyrrol bezw. einem Pyrrolderivat. Wir schliessen dies daraus, dass die wässerigen Antheile des Destillats, bezw. deren Dämpfe einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan roth färben. Wir haben jedoch bis jetzt nicht vermocht, aus den Destillationsproducten Pyrrol bezw. ein Pyrrolderivat zu isoliren, da diese Körper unter den angegebenen Bedingungen nur in äusserst geringer Menge entstehen. Als einziges fassbares und wesentliches Reactionsproduct haben wir immer nur Brenzschleimsäureamid constatiren können. Die Reinigung des rohen, oben erwähnten Amids bietet einige Schwierigkeiten dar; nach den bisherigen Erfahrungen führt wiederholtes Sublimiren noch am schnellsten zum Ziel.

So gereinigte Präparate haben bei der Elementaranalyse die nachstehenden Zahlen gegeben:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_5	60	54.05	54.02	—
H_5	5	4.51	4.55	—
N	14	12.61	—	13.27
O_2	32	28.83	—	—
	111	100.00		

O. Wallach[1]) sowie G. L. Ciamician und M. Dennstedt[2]) geben als Schmelzpunkt des Brenzschleimsäureamids 140—142° an. Da der von uns analysirte Körper einige Grade niedriger schmolz, haben wir denselben, um ihn mit Sicherheit als Amid der Furfuran-α-carbonsäure zu charakterisiren, durch Kochen mit Barytwasser zu Ammoniak und Brenzschleimsäure zersetzt. Wenn man aus der siedenden Lösung, sobald die Ammoniakentwickelung nachlässt, das überschüssige Baryumhydrat durch Kohlensäure fällt, das Filtrat vom Baryumcarbonat mit Salzsäure ansäuert und mit Aether ausschüttelt, so nimmt dieser reine bei 133° schmelzende Brenzschleimsäure auf, deren Analyse zu den folgenden Werthen geführt hat.

	Ber. für $C_5H_4O_3$	Gefunden
C	53.57	53.58 pCt.
H	3.57	3.64 »

Das isozuckersaure Ammoniak liefert bei der trockenen Destillation dieselben Körper wie das innere Anhydrid des Isozuckersäure-

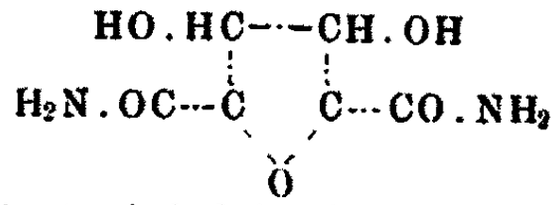
[1]) Diese Berichte XIV, 751.
[2]) Diese Berichte XIV, 1058.

diamids, d. h. als Hauptproduct Brenzschleimsäureamid und in untergeordneter, nur durch die Fichtenspanreaction nachweisbarer Menge Pyrrol, bezw. Pyrrolderivate.

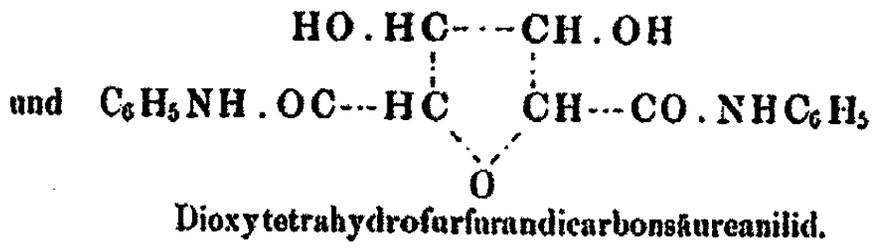
Ebenso wenig führte eine mehrstündige Digestion von Isozuckersäure mit dem doppelten Gewicht festen kohlensauren Ammoniaks im geschlossenen Rohre bei 220° zur Bildung grösserer Mengen von Pyrrol oder Pyrrolabkömmlingen; auch in diesem Falle war Brenzschleimsäureamid das einzige fassbare, organische Reactionsproduct.

Constitution der inneren Anhydride des Isozuckersäurediamids und Isozuckersäuredianilids.

Die soeben erläuterten Bildungsweisen des Brenzschleimsäureamids machen es wahrscheinlich, dass die oben beschriebenen inneren Anhydride des Isozuckersäurediamids und des Isozuckersäuredianilids Dihydroxylderivate des Tetrahydrofurfurandicarbonsäureamids und des Tetrahydrofurfurandicarbonsäureanilids sind, und dass demgemäss die chemische Constitution dieser Verbindungen durch die folgenden beiden Formeln auszudrücken ist:

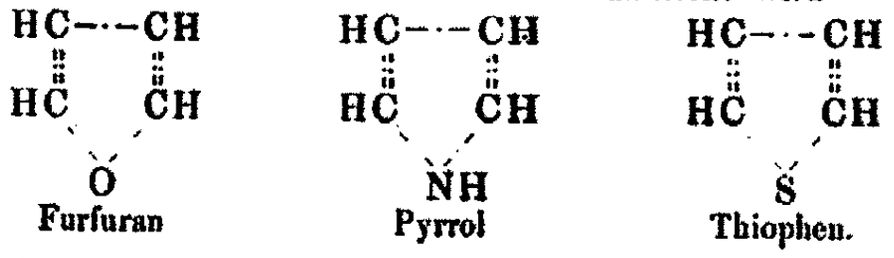


Dioxytetrahydrofurfurandicarbonsäureamid



Dioxytetrahydrofurfurandicarbonsäureanilid.

Die in der Neuzeit gemachten Erfahrungen weisen immer mehr darauf hin, dass Furfuran, Pyrrol und Thiophen analog zusammengesetzte Verbindungen sind. Die Beziehungen der drei Körper zu einander sind aus den folgenden Formeln zu ersehen, durch welche im Sinne der gegenwärtigen theoretisch-chemischen Vorstellungen die Constitution der betreffenden Substanzen veranschaulicht wird:



Furfuran — Pyrrol — Thiophen.

Die leicht erfolgende Umwandlung der Isozuckersäure in Furfuranderivate einerseits, sowie andererseits das Misslingen aller Versuche,

aus der Isozuckersäure Glieder der Pyrrolreihe in fassbarer Menge darzustellen, haben uns veranlasst, zu prüfen, ob man von der Isozuckersäure aus leichter zu Thiophenabkömmlingen gelangen könne.

Ein Vorversuch lieferte ein anscheinend günstiges Ergebniss. Als wir ein Gemisch von Isozuckersäure und Phosphorpentasulfid der trockenen Destillation unterwarfen, destillirte unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff eine trübe, stark wasserhaltige Flüssigkeit, welche mit concentrirter Schwefelsäure und wenig Isatin eine deutliche Indopheninreaction gab. Isolirbare Mengen von Thiophen oder Thiophenderivaten waren jedoch auf diesem Wege nicht zu erhalten.

Wir haben daher auf Isozuckersäure das Verfahren ausgedehnt, welches C. Paal und J. Tafel[1]) bei der Darstellung der bei 126—127° schmelzenden, von L. Gattermann, A. Kaiser und Victor Meyer[2]) als β-Thiophensäure bezeichneten Thiophen-α-carbonsäure aus Schleimsäure gute Dienste geleistet hat.

Zu dem Ende wurde ein Gemenge aus 1 Theil Isozuckersäure und 2 Theilen Schwefelbaryum im Einschlussrohre sechs Stunden lang auf 210° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter Druck Schwefelwasserstoff. Der Röhreninhalt wurde längere Zeit mit Wasser gekocht und der wässerige Auszug nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Ausschütteln mit Aether erschöpft. Die bei dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Krystallmasse wurde durch Auflösen in Wasser und Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle gereinigt. Die so gewonnene Verbindung zeigte stark saure Eigenschaften, war schwefelhaltig, gab mit Schwefelsäure und Isatin in vortrefflicher Weise die blaue Indopheninreaction und schmolz bei 127°. Bei der Elementaranalyse der Substanz wurden jedoch Zahlen erhalten, welche keineswegs auf eine Thiophencarbonsäure stimmten, sondern vielmehr zwischen den Werthen lagen, welche eine Furfurancarbonsäure und eine Thiophencarbonsäure verlangen. Die dadurch veranlasste Vermuthung, dass in dem untersuchten Präparat ein Gemenge von Furfuran-α-carbonsäure und der bei 126—127° schmelzenden Thiophencarbonsäure vorliege, haben wir uns bislang vergeblich bemüht, durch Abscheidung jeder der beiden Säuren aus dem obigen Reactionsproducte im reinen Zustande zu bestätigen. Zwar wurden bei dem Umkrystallisiren Präparate erhalten, deren Schmelzpunkte sich immer mehr dem der Brenzschleimsäure näherten, welche aber niemals völlig schwefelfrei waren. Ebenso wenig gelang es, aus den Mutterlaugen eine Thiophencarbonsäure von dem von der Theorie geforderten Schwefelgehalt abzuscheiden.

Die Richtigkeit der obigen Vermuthung ergab sich jedoch, als wir ein aus Furfuran-α-carbonsäure und reiner, bei 126—127° schmel-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 456.
[2]) Siehe diese Berichte XVIII, 3005.

zender Thiophencarbonsäure hergestelltes Gemenge einer vergleichsweisen Prüfung unterwarfen, wobei constatirt wurde, dass dasselbe genau das gleiche Verhalten wie das aus Isozuckersäure dargestellte schwefelhaltige Präparat zeigte.

Durch Schwefelbestimmungen wurde ermittelt, dass das aus der Isozuckersäure auf obigem Wege bereitete Säuregemenge zu etwa einem Fünftel aus Thiophencarbonsäure und zu vier Fünfteln aus Brenzschleimsäure besteht.

Bei der zuletzt beschriebenen Reaction wird mithin aus der Isozuckersäure als Hauptproduct ebenfalls ein Furfuranderivat und nur in untergeordneter Menge eine der Thiophengruppe zugehörige Verbindung erhalten.

Wir haben, um dieser Abhandlung nicht eine allzugrosse Ausdehnung zu geben, es darin absichtlich vermieden, die Isozuckersäure mit den isomeren, aus Kohlehydraten dargestellten, zweibasischen Säuren von der Formel $C_6H_{10}O_8$ zu vergleichen. Wir werden diesen Vergleich in einer späteren Mittheilung anstellen und im Anschlusse daran die Frage erörtern, ob und inwieweit auf Grund der zur Zeit sicher festgestellten Thatsachen die Isomerie der betreffenden Säuren zu deuten ist.

---

271. R. Nietzki und O. Goll: Zur Kenntniss der Azoverbindungen des Naphtalins.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Nachdem wir vor einiger Zeit das α-Azonaphtalin eingehender untersucht haben, lag es im Interesse der Sache, auch die beiden Isomeren desselben, die β-β- und die β-α-Verbindung kennen zu lernen. Die β-α-Verbindung kann sowohl aus dem β-Amidoazonaphtalin, als auch aus dem gemischten (β-α)-Amidoazonaphtalin durch Elimination der Amidgruppe entstehen.

Diese beiden Amidoazokörper sind von Nölting [1]) und Wild dargestellt, aber noch nicht eingehender beschrieben worden.

Wir stellten unsere Versuche zunächst mit dem leichter zugänglichen β-Amidoazonaphtalin an. Dieser Körper lässt sich aus β-Naphtyl-

[1]) Moniteur scientific 1883, 1163.

amin in ähnlicher Weise und mit derselben Leichtigkeit erhalten, wie die α-Verbindung aus α-Naphtylamin.

Aus Xylol oder Anilin krystallisirt, bildet es rothe, bei 156° schmelzende Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

Das β-Amidoazonaphtalin zeigt im Vergleich zur α-Verbindung einen auffallend schwachen Basencharakter. Seine alkoholische Lösung wird wie bei dieser durch Säuren violett gefärbt, doch müssen letztere hier in viel grösserer Concentration angewandt werden, und die gebildeten Salze existiren nur in Gegenwart eines grossen Säureüberschusses.

Da die meisten Amine nur in Form ihrer Salze durch salpetrige Säure in Diazoverbindungen übergeführt werden, haben wir zur Darstellung einer solchen in folgender Weise operirt:

15 g β-Amidoazonaphtalin wurden mit einem Gemisch von 90 g Schwefelsäure und 90 g Wasser möglichst fein angeschlämmt und in die mit Eis gut gekühlte Masse eine concentrirte Lösung von 5 g Natriumnitrit allmählich eingetragen. Die schmutzig violette Masse färbte sich hellbraun, aber selbst beim sorgfältigen Kühlen fand eine starke Gasentwicklung statt. Nach etwa dreistündigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt und mit siedendem Alkohol zersetzt.

Wasser schied aus der Lösung einen braunen Niederschlag ab.

Die gebildete Substanz wurde zunächst aus Alkohol krystallisirt, und da sie bei weiterer Reinigung ihre Löslichkeit in demselben verlor, wurde später Eisessig und schliesslich Anilin als Lösungsmittel angewandt.

Versetzt man die Lösung des Körpers in Anilin noch warm mit Alkohol, so scheidet sich derselbe beim Erkalten in schönen, rothbraunen Nadeln ab.

Der Körper schmilzt bei 176° und lässt sich in prachtvoll goldglänzenden Nädelchen subliminen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit rothvioletter Farbe.

Die Analyse zeigte, dass hier kein Azonaphtalin, sondern ein Oxyazonaphtalin von der Formel $C_{20}H_{13}N_2OH$ vorlag.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	80.54	80.36	—	pCt.
H	4.69	5.08	—	»
N	9.39	—	9.93	»

Wir vermutheten, dass die Substanz mit dem Oxyazonaphtalin, welches sich durch Einwirkung von β-Diazonaphtalin auf β-Naphtol erhalten lässt, identisch sei. Ein directes Vergleichen mit dem auf

letzterem Wege dargestellten Körper hat diese Voraussetzung bestätigt.

Die Bildung des Körpers lässt sich wohl nur so erklären, dass die salpetrige Säure auf das β-Amidoazonaphtalin zunächst unter Bildung eines Diazokörpers reagirt. Diese Diazoverbindung scheint jedoch sehr labiler Natur zu sein und zersetzt sich vermuthlich schon zum Theil beim blossen Stehen, wenigstens lässt die stark auftretende Gasentwicklung eine solche Zersetzung vermuthen. Ob beim späteren Kochen mit Alkohol noch ein Theil davon in das gesuchte Azonaphtalin übergeht, müssen wir vorläufig unentschieden lassen, da die entstandenen Producte schwer zu reinigen waren. Zersetzt man die Diazoverbindung anstatt mit Alkohol mit Wasser, so wird ebenfalls reichlich Oxyazonaphtalin gebildet.

Jedenfalls scheint uns durch die obige Umwandlung des β-Amidoazonaphtalins in Oxyazonaphtalin der Beweis beigebracht, dass ersteres wirklich eine Amidogruppe enthält.

Durch die Arbeiten von Th. Zincke[1]), Lawson[2]) und Sachs[3]) wird die Existenz einer Amidogruppe in den Orthoamidoazoverbindungen in Zweifel gezogen.

Die Thatsache, dass das β-Amidoazonaphtalin, ebenso wie dieses durch Nölting und Witt vom o-Amidoazotoluol constatirt wurde, eine Diazoverbindung bildet, zeigt wohl deutlich, dass ein Unterschied in der Constitution der Ortho- und Paraamidoazokörper, wenigstens im Sinne der von Hrn. Zincke für erstere aufgestellten Formeln, nicht vorliegen kann.

Da diese Frage nicht in der Richtung unserer Arbeit liegt, beabsichtigen wir auch nicht, dieselbe experimentell weiter zu verfolgen.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3132 u. 3142.
[2]) Diese Berichte XVIII, 796 u. 2422.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3145.

272. Hugo Amsel und A. W. Hofmann: Ueber ein amidirtes Benzylamin.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium I No. DCXXVIII.)
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Wenn sich dem Toluol zwei Amidogruppen einfügen, so können, je nachdem dieselben ausschliesslich in den Benzolkern oder gleichzeitig in den Benzolkern und die Seitenkette eintreten, zwei Klassen von Diaminen entstehen. Ein der ersten Klasse angehöriges Toluylendiamin ist von dem Einen von uns[1]) bereits vor nahezu einem Vierteljahrhundert aufgefunden worden, und diesem hat sich später eine erhebliche Anzahl von Isomeren zugesellt; von den sechs Toluylendiaminen, welche die Theorie andeutet, sind heute schon nicht weniger als fünf dargestellt. Dagegen sind Glieder der zweiten Klasse bisher unbekannt geblieben, obwohl es an Anläufen, solche zu gewinnen, nicht gefehlt hat.

Schon vor Jahren hat Strakosch[2]) im hiesigen Universitäts-Laboratorium eine derartige Verbindung darzustellen gesucht, indem er Benzylamin in der Form der Acetverbindung nitrirte, um Nitrobenzylamin zu gewinnen, welches bei der Reduction ein amidirtes Benzylamin geliefert haben würde. Es stellten sich aber der Entfernung der Acetgruppe durch Behandlung der Nitroverbindung mit Alkali Schwierigkeiten in den Weg, welche nicht beseitigt werden konnten. Neuerdings hat O. Borgmann[3]) ebenfalls im hiesigen Laboratorium Versuche in derselben Richtung angestellt. Borgmann gedachte, durch Einwirkung von Ammoniak auf *m*-Nitrobenzylchlorid, erhalten durch Behandlung von *m*-Nitrobenzylalkohol mit Phosphorpentachlorid, zu einem *m*-Nitrobenzylamin zu gelangen, welches durch Reduction in das gesuchte Amidobenzylamin übergegangen sein würde. Allein bei der Reaction bildeten sich jedesmal die Nitroderivate des Di- und Tribenzylamins gerade so, wie man ja auch bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Benzylchlorid jedesmal fast ausschliesslich Di- und Tribenzylamin erhält. Die sehr kleine Menge des auf diesem Wege gewonnenen Nitrobenzylamins war nicht hinreichend, um es auf Amidobenzylamin zu verarbeiten. Auch der Versuch, das Nitrobenzylamin nach dem Wurtz'schen Verfahren aus dem Nitrobenzylcyansäureäther zu gewinnen, scheiterte an der Schwierigkeit, diesen Aether darzustellen[4]).

---

[1]) Hofmann, R. S. Proc. XI, 518.
[2]) Strakosch, diese Berichte VI, 1056.
[3]) Borgmann, Inaugural-Dissertation. Berlin 1884.
[4]) Borgmann, a. a. O.

Die verhältnissmässig leichte Gewinnung des Benzylamins aus dem Amid der Phenylessigsäure durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung[1]) schien einen einfachen Weg für die Darstellung der gesuchten Verbindung anzudeuten. Es war zu versuchen, ob sich bei analoger Behandlung des leicht zugänglichen Amids der Nitrophenylessigsäure ein Nitrobenzylamin werde erhalten lassen. Dies ist aber nicht der Fall. Bei Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf die Nitroverbindung wird die Nitrogruppe in Mitleidenschaft gezogen, und die Reaction verläuft in anderem, bis jetzt nicht näher ermittelten Sinne. Nicht glücklicher waren wir, als das Amid der Nitrophenylessigsäure weiter amidirt und das Amid der Amidophenylessigsäure der Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung unterworfen wurde. Bei Berührung mit Alkali geht dieses Amid alsbald in die Säure über, wodurch die Aminbildung ausgeschlossen ist.

Noch haben wir unser Ziel auf dem eleganten, von Tiemann[2]) angegebenen Wege zu erreichen gesucht. Wie der Genannte gezeigt hat, verwandelt sich das Cyanhydrin des Bittermandelöls unter dem Einflusse des Ammoniaks in das Nitril der Phenylamidoessigsäure, welches mit Alkali behandelt unter Abscheidung von Ammoniak in Phenylamidoessigsäure übergeht; aus dieser entsteht alsdann mit Leichtigkeit durch Kohlensäureabspaltung Benzylamin. Unterwarf man statt Bittermandelöl die Nitroverbindung desselben der Einwirkung von Blausäure, so durfte man die Bildung eines nitrirten Cyanhydrins erwarten, welches mit Ammoniak behandelt eine nitrirte Phenylamidoessigsäure in Aussicht stellte. Bei der Einwirkung von Alkali auf diese durfte man schliesslich hoffen, ein nitrirtes Benzylamin zu erhalten, welches amidirt werden konnte. Als man *m*-Nitrobittermandelöl mit Blausäure behandelte, erfolgte auch die Cyanhydrinbildung in erwünschter Weise, allein der Versuch, durch Einwirkung von Ammoniak eine nitrirte Phenylamidoessigsäure aus dem Cyanhydrin zu gewinnen, schlug fehl, und es konnte daher auch auf diesem Wege weder ein Nitro- noch ein Amidobenzylamin gewonnen werden.

Nach so vielen Misserfolgen führte endlich die Rückkehr auf den von Strakosch zuerst betretenen Weg zum Ziele.

Wir stellten zunächst die von Strakosch bereits erwähnte Acetverbindung des Benzylamins dar, welche man leicht erhält, wenn Benzylamin mit einem Ueberschusse von Eisessig drei Stunden lang im Sieden erhalten wird. Die so gebildete Acetverbindung lässt sich ohne Schwierigkeit durch Destillation im Zustande der Reinheit erhalten. Der Siedepunkt liegt über 300°; von Rudolph[3]), der diesen

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2928.
[2]) Tiemann, diese Berichte XIV, 1957.
[3]) Rudolph, diese Berichte XII, 1297.

Körper ebenfalls, aber durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Acetamid, dargestellt hat, ist der Siedepunkt zu 300°, von Strakosch zu 275° angegeben worden. Auch im Uebrigen weichen die Eigenschaften der von uns in grösserem Maassstabe dargestellten Acetverbindung etwas von denen ab, welche die früheren Beobachter angegeben haben. Der Schmelzpunkt unserer Verbindung liegt bei 60—61°, Strakosch fand ihn bei 36°, Rudolph bei 59°. Nach Strakosch ist die Acetverbindung in Wasser unlöslich; wir fanden dieselbe in Wasser löslich und konnten sie aus dieser Flüssigkeit umkrystallisiren. Auch aus Ligroïn lässt sie sich umkrystallisiren, weniger leicht aus Alkohol und Aether, obwohl sie von diesen Lösungsmitteln reichlich aufgenommen wird.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung; der Formel:

$$C_6H_5CH_2NH(C_2H_3O) = C_9H_{11}NO$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	72.48	72.22
Wasserstoff	7.38	7.60

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass auch Strakosch, obwohl die Eigenschaften seiner Verbindung grosse Abweichungen zeigen, durch die Analyse zu derselben Formel geführt worden ist.

Nitrobenzylacetamid. Die Nitrirung des Benzylacetamids erfolgt ohne Schwierigkeit, wenn man dasselbe nach und nach in stark gekühlte, rauchende Salpetersäure einträgt. Wird die Lösung in kaltes Wasser gegossen und dann bis zur Neutralisation mit starkem Ammoniak versetzt, so scheiden sich aus der heiss gewordenen Flüssigkeit beim Erkalten schöne, fast weisse Nadeln aus, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser schnell rein erhalten werden. Der Körper ist auch in Alkohol, weniger leicht in Aether oder Benzol löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 125°. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet. Der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ \vdots \\ CH_2NH(C_2H_3O) \end{matrix} = C_9H_{10}N_2O_3$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	55.67	55.86	—
H_{10}	10	5.15	5.46	—
N_2	28	14.44	—	14.56
O_3	48	24.84	—	—
	194	100.00		

Eine Nitroverbindung des Benzylacetamids ist, wie bereits oben erwähnt, auch von Strakosch dargestellt, aber nicht analysirt worden; es ist dies die Verbindung, aus welcher er sich vergeblich bemühte,

die Acetgruppe zu entfernen, um das für die Darstellung des Amidobenzylamins erforderliche Nitrobenzylamin zu gewinnen.

Um die Frage zu beantworten, ob hier eine Ortho-, Meta- oder Paraverbindung vorliege, unterwarf man den Nitrokörper der Oxydation. Zu dem Ende wurde 1 g desselben allmählich in eine Lösung von 2.5 g Kaliumbichromat in 15 g Wasser eingetragen, dem man etwas mehr als die berechnete Menge Schwefelsäure zugesetzt hatte. Nach gelindem Erwärmen färbte sich die Mischung bald grün, und beim Erkalten schied sich ein fester Körper aus, welchen man abfiltrirte und in Ammoniak löste. Auf Zusatz von Salzsäure zu dieser Lösung fiel eine krystallinische Säure aus, welche mehrfach aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 236° zeigte und durch Beobachtung dieses Schmelzpunktes sowohl als ihrer übrigen Eigenschaften unzweifelhaft mit der Paranitrobenzoësäure identificirt wurde. Der Schmelzpunkt der Parasäure wird zu 238° angegeben, während die Orthosäure bei 147° und die Metasäure bei 140—141° schmilzt.

Aus dieser Umwandlung folgt, dass sich in dem Nitrobenzylacetamid die Nitrogruppe und die amidirte Methylgruppe in der Parastellung zu einander befinden.

Amidobenzylamin. Da Strakosch bei der Abscheidung der Acetgruppe aus dem Nitrobenzylacetamid auf Schwierigkeiten gestossen war[1]), so lag der Gedanke nahe, die Amidirung der Nitroverbindung direct zu bewerkstelligen und erst nach Umwandlung der Nitrogruppe das Essigsäureradical zu entfernen.

Dieser Versuch hat schneller und leichter, als wir erwarten konnten, zu dem angestrebten Ziele geführt. Es ergab sich in der That, dass die Nitroverbindung bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure gleichzeitig amidirt und entacetylirt wird, so dass man nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff alsbald die salzsaure Verbindung des gesuchten Amidobenzylamins in Lösung hat. Beim Eindampfen der Lösung zunächst auf freiem Feuer, schliesslich auf dem Wasserbade, bleibt das Chlorhydrat krystallinisch zurück. Die Krystalle sind aber in Folge der Oxydirbarkeit desselben gewöhnlich ziemlich gefärbt; um es rein zu erhalten, versetzt man die concentrirte Lösung des entzinnten Reductionsproductes mit Alkali, treibt das in Freiheit gesetzte Diamin mit Wasserdampf über und neutralisirt die stark alkalische Flüssigkeit, welche das Diamin enthält, mit Salzsäure. Es bleibt nun beim Eindampfen ein nur wenig gefärbter, krystallinischer

---

[1]) Es soll indessen nicht unerwähnt bleiben, dass sich, wie wir uns durch spätere Versuche überzeugt haben, die Acetgruppe aus dem Nitrobenzylacetamid durch Salzsäure ohne grosse Schwierigkeit herausnehmen lässt. Man erhält auf diese Weise krystallisirtes, salzsaures Nitrobenzylamin, welches noch näher untersucht werden soll.

Rückstand, welcher in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol nahezu, in Aether völlig unlöslich ist. Zur Reinigung wurde er in wasserhaltigem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Auf diese Weise wurde er in schönen nadelförmigen Krystallen erhalten. Bei 100° getrocknet, zeigen diese Krystalle die Zusammensetzung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \,.\, HCl \\ \vdots \\ CH_2NH_2 \,.\, HCl \end{matrix}\right\} = C_7H_{12}N_2Cl_2,$$

wie sich aus folgender Vergleichung der Versuchszahlen mit den obiger Formel entsprechenden theoretischen Werthen ergiebt:

		Theorie	Versuch	
C_7	84	43.08	42.83	—
H_{12}	12	6.15	6.21	—
N_2	28	14.36	—	—
Cl_2	71	36.41	—	36.14
	195	100.00		

Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid ein in schönen platten Nadeln krystallisirendes, ziemlich lösliches Platinsalz, welches nach der Formel

$$2[C_7H_{10}N_2 \,.\, 2HCl]PtCl_4$$

zusammengesetzt ist. Bei 100° getrocknet enthält es 26.81 pCt. Platin; obiger Formel entsprechen 26.78 pCt.

Das salzsaure Salz vereinigt sich auch mit Zinnchlorid. Das in Octaëdern krystallisirende Doppelsalz, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich derjenigen des Platinsalzes entspricht, erhält man leicht, wenn die Lösung des Reductionsproductes vor dem Entzinnen eingedampft wird.

Stellt man eine Stange Kalihydrat in die concentrirte Lösung des salzsauren Salzes, so steigt das freie Amidobenzylamin als dunkel gefärbtes Oel auf die Oberfläche, welches bei der Destillation nahezu farblos wird. Der Siedepunkt liegt bei 268—270°. Das Vol.-Gew. der Base wurde bei 20° zu 1.08 gefunden.

Das Amidobenzylamin ist eine wohl ausgesprochene Base von stark alkalischer Reaction; es zieht, wie das Benzylamin selbst, mit grosser Begierde Kohlensäure aus der Luft an; an dem Stöpsel der Flasche, in welcher es aufbewahrt wird, erscheinen bald Krystalle des Carbonats. Die Gegenwart einer kleinen Menge dieses Salzes ist wohl auch die Ursache gewesen, dass die Stickstoffbestimmung im Amidobenzylamin eine etwas niedrige Zahl geliefert hat. Gefunden wurden 22.53 pCt. Stickstoff, während die Formel

$$C_7H_{10}N_2$$

22.95 pCt. verlangt.

Das Amidobenzylamin ist ziemlich löslich in Wasser, noch löslicher in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Anwesenheit von Amidgruppen in demselben wird alsbald durch die Isonitrilreaction angezeigt.

Die Salze des Amidobenzylamins sind nicht weiter untersucht worden. Es sei nur bemerkt, dass das Sulfat äusserst löslich ist. Nitrat und Oxalat krystallisiren leicht in langen, weissen Nadeln. Mit Silbernitrat entsteht eine in grossen Blättern krystallisirende Verbindung, wahrscheinlich ein einfaches Additionsproduct von Salz und Base.

Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, dass über die Constitution des im Vorstehenden beschriebenen Amidobenzylamins kein Zweifel obwalten kann. Aus seiner Bildungsweise erhellt, dass von den drei theoretisch angezeigten Amidobenzylaminen diejenige Modification vorliegt, in welcher sich die Amidgruppe im Kern zu der amidirten Seitenkette in der Parastellung befindet.

Von den zahlreichen Abkömmlingen, welche das Amidobenzylamin in Aussicht stellt, sind bisher nur wenige gewonnen worden.

Harnstoff des Amidobenzylamins. Wird die wässerige Lösung von 1 Theil des salzsauren Salzes (1 Mol.) und 1 Theil Kaliumcyanat (2 Mol.) auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich bald ein fester Krystallkuchen ab, welcher, da er in kaltem Wasser ziemlich schwerlöslich ist, mit Leichtigkeit vom Kaliumchlorid getrennt werden kann. Beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden sternförmig gruppirte kleine Nadeln erhalten, welche bei 197° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist durch Vereinigung von 1 Mol. des Diamins mit 2 Mol. Cyansäure entstanden und hat die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_4HN\cdots CO-NH_2 \\ \vdots \\ CH_2HN\cdots CO\cdots NH_2 \end{matrix} = C_9H_{12}N_4O_2.$$

Da die entsprechende Schwefelverbindung genauer untersucht worden ist, so haben wir uns begnügt, obige Formel durch eine Stickstoffbestimmung zu verificiren.

	Theorie	Versuch
Stickstoff	26.92	26.79.

Sulfoharnstoff des Amidobenzylamins. Die Darstellung desselben ist derjenigen des eben beschriebenen Harnstoffs vollkommen analog. Man krystallisirt die durch Eindampfen einer Mischung von Sulfocyankalium mit dem Salze der Base erhaltene Krystallmasse zur Abscheidung des Kaliumchlorids aus absolutem Alkohol um und erhält auf diese Weise Nadeln, welche bei 176° schmelzen.

Der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4HN\cdots CS\cdots NH_2 \\ \vdots \\ CH_2HN\cdots CS\cdots NH_2 \end{matrix} = C_9H_{12}N_4S_2$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C_9	108	45.00	44.78	—	—
H_{12}	12	5.00	5.16	—	—
N_4	56	23.33	—	23.45	—
S_2	64	26.67	—	—	26.83
	240	100.00			

Schliesslich mag noch erwähnt werden, dass sich das Amidobenzylamin, wie man erwarten konnte, auch mit Schwefelkohlenstoff umsetzt. Unter Schwefelwasserstoffentwickelung bildet sich eine feste Masse, welche von den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wird; auch in Anilin und Nitrobenzol erwies sie sich unlöslich. Der Schmelzpunkt der mit Alkohol ausgekochten Substanz liegt bei 139°. Diese Verbindung bedarf noch einer näheren Untersuchung.

---

273. A. Hantzsch: Synthese von Furfuranderivaten der Naphtalinreihe.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Sind mit zunehmender Wichtigkeit der Chemie der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate auch bereits eine Reihe Synthesen dieser drei einfachsten benzolähnlichen Stammkörper respective ihrer Abkömmlinge bekannt geworden, so gilt dies doch nicht in gleichem Maasse für die dem Naphtalin und complicirteren Kohlenwasserstoffen entsprechenden Körper dieser Gruppe. In hohem Grade allerdings noch für das Pyrrhol der Naphtalinreihe; es genügt hier, darauf hinzuweisen, dass schon bei der Untersuchung der Indolverbindungen durch v. Baeyer im Indol selbst das betreffende Pyrrhol erkannt worden ist, und dass auf diese erste Synthese von fundamentaler Bedeutung alsdann noch andere, besonders von E. Fischer, gefolgt sind, welche dieselbe Ansicht bestätigen. Wissen wir dagegen über das Thiophen der Naphtalinreihe zur Zeit noch nichts, so liegen die Verhältnisse bezüglich des entsprechenden Furfurans etwas anders. Bereits vor

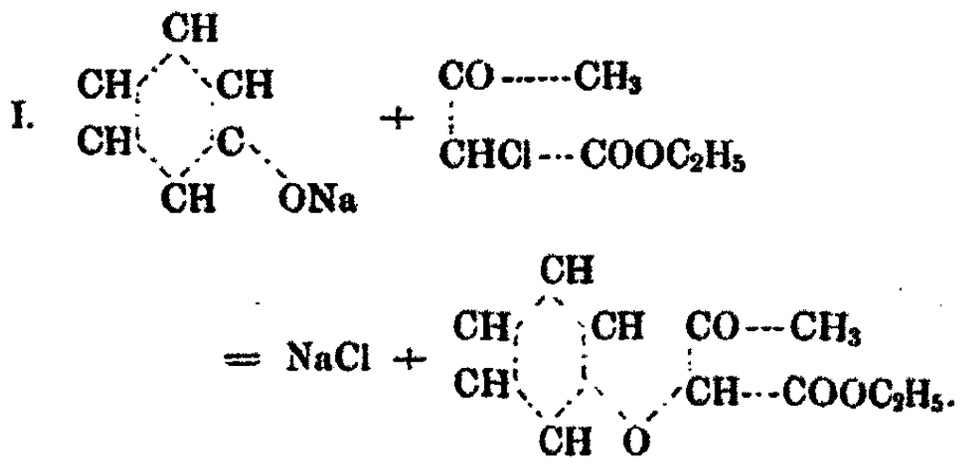
4 Jahren haben Fittig und Ebert[1]) aus dem Cumarin, respective der Cumarilsäure Perkin's eine sauerstoffartige indifferente Verbindung C_8H_6O gewonnen, welche als Cumaron bezeichnet wird und die Formel $C_6H_4\langle^{CH=CH}_{O}\rangle$ erhalten hat; während die Cumarilsäure als Cumaron-α-carbonsäure $C_6H_4\langle^{CH=C-COOH}_{O}\rangle$ erscheint.

Und obgleich es an citirter Stelle nicht ausdrücklich hervorgehoben wird, so soll diese Formel des Cumarons doch wohl nur so gedeutet werden, dass in diesem Körper das Furfuran der Naphtalinreihe vorliegt. Somit verdanken wir jenen Forschern die erste Synthese desselben. In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung des Cumarons steht ferner die von Rössing[2]) aufgefundene Bildung desselben aus Aldehydophenoxylessigsäure.

Nach mehrfachen Bemühungen, eine Synthese von allgemeinerer Anwendbarkeit für höher molekulare Körper dieser Gruppen zu finden, ist eine solche bisher wenigstens für die Furfuranreihe gelungen, und zwar durch Einwirkung von Chloracetessigäther auf Phenole resp. deren Natriumverbindungen.

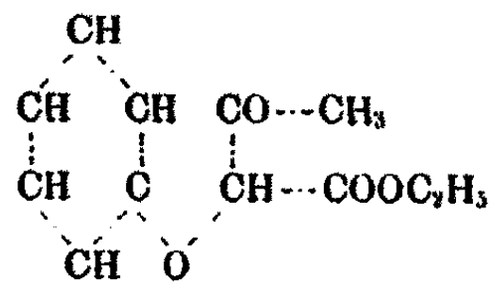
Die Bildung derartiger Furfurankörper vollzieht sich in zwei Phasen: zuerst entsteht aus Chloracetessigäther und dem betreffenden Natriumphenolat unter Abscheidung von Chlornatrium der entsprechende »Phenoxylacetessigäther«; sodann condensirt sich dieser, bisweilen von selbst, meist aber erst durch concentrirte Schwefelsäure, zu dem betreffenden Furfuranderivate.

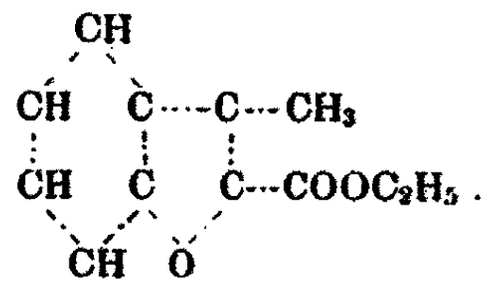
Geht man z. B. vom gewöhnlichen Phenol aus, so verläuft hiernach die Reaction folgendermassen:



[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 169.

[2]) Diese Berichte XVII, 3000.

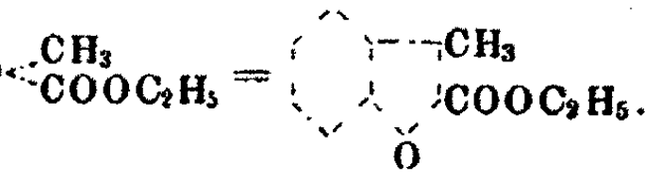
II. 

= H_2O +  .

Man erhält so — unter Anwendung der üblichen Bezeichnungsweise — einen α-Carbonsäureäther des β-Methylfurfurans der Naphtalinreihe, oder einen β-Methylcumarilsäureäther, der in die Säure und durch diese in das Methylcumaron überführbar ist. Höher molekulare Phenole, beispielsweise die beiden Naphtole, oder Polyphenole, wie z. B. Resorcin condensiren sich mit Chloracetessigäther ganz analog zu complicirteren Furfuranderivaten.

In Folgendem werden zuerst nur die bereits oben skizzirten Abkömmlinge des gewöhnlichen Phenols behandelt werden.

β-Methylcumarilsäureäther,

C_8H_4O 

Die Einwirkung von Natriumphenolaten auf Chloracetessigäther in dem gewünschten Sinne verläuft einigermassen glatt nur unter möglichstem Ausschluss nicht nur von Wasser, sondern auch von Alkohol, indem sonst das in Folge partieller Dissociation des Phenolats gebildete Natron mehr oder minder verseifend resp. spaltend auf Chloracetessigäther wirkt. Man löst am besten Phenol in der berechneten Menge Natriumäthylat, trocknet im Wasserstoffstrome bei 100—110° und fügt die entsprechende Menge Chloracetessigäther (aus Sulfurylchlorid und Acetessigäther erhalten) hinzu. Je nachdem das Phenolnatrium feinpulverig oder zusammengebacken ist, tritt die Reaction sofort oder erst bei vorsichtigem Erwärmen ein. Die Masse erhitzt sich dabei so stark, dass gekühlt werden muss; das Phenolnatrium geht vollständig in Lösung, ohne dass selbst nach Eintritt der Neutralität das gebildete Kochsalz ausgeschieden würde; eventuell muss die entstandene dicke, rothe Flüssigkeit durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade noch neutral gemacht werden. Hierauf wird sie in

Wasser gegossen und damit in ätherischer Verdünnung mehrmals gewaschen. Das von Aether befreite und getrocknete dunkle Oel besteht jedenfalls im wesentlichen aus Phenoxylacetessigäther $CH_3 . CO . CH(OC_6H_5) . COOC_2H_5$, wie unten bewiesen werden wird; es löst sich schon in kaltem Alkali, wird dabei aber allmählich verändert und ist weder krystallisirbar noch unzersetzt destillirbar, weshalb von weiterer Reinigung abgesehen wurde. In das ungefähr gleiche Volumen concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung eingetragen, wird es nach mehrstündigem Stehen in ein beim Eintragen in Wasser langsam erstarrendes Oel verwandelt, welches aus ätherischer Lösung nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat allmählich krystallisirt. Nach dem Abpressen und Kochen mit Thierkohle in Benzollösung erhält man grosse rhombische Tafeln von der dem Methylcumaroncarbonsäureäther entsprechenden Zusammensetzung:

	Ber. für $C_{12}H_{12}O_3$	Gefunden
C	70.6	70.4 pCt.
H	5.9	6.1 »

Der Aether schmilzt bei 51°, siedet unzersetzt bei 290° uncorr. und zeigt gegenüber Lösungsmitteln das gewöhnliche Verhalten. Gegenüber wässerigem Alkali intact, wird er durch Zusatz von Alkohol bei gelindem Erwärmen rasch gelöst und dabei ebenso schnell verseift. Säuren fällen alsdann als flockigen Niederschlag

β-Methylcumarilsäure, $C_8H_4O<\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$.

Dieselbe wird am besten aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sie sich bei rascher Abkühlung in federartigen Nadeln, bei langsamem Verdunsten in kurzen, glänzenden Prismen ausscheidet:

	Ber. für $C_{10}H_8O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	68.2	68.1	67.8 pCt.
H	4.6	—	4.9 »

Die Säure sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen grösstentheils unzersetzt, bei raschem Erhitzen und bei ihrem Schmelzpunkte, 188—189°, zerfällt sie indess fast vollständig in Kohlendioxyd und Methylcumaron.

Die Salze der Methylcumarilsäure sind meist gut charakterisirt. Analysirt wurden folgende:

Kaliumsalz, $C_{10}H_7KO_3 + H_2O$, aus dem durch Kali verseiften Aether beim Erkalten in dünnen, glänzenden Nadeln mit 1 Molekü Wasser ausfallend, bereits bei 110° wasserfrei werdend.

	Ber. für $C_{10}H_7KO_3 + H_2O$	Gefunden
H_2O	7.8	8.2 pCt.
K	16.8	17.0 »

Ammoniumsalz, $C_{10}H_7(NH_4)O_3 + H_2O$, leicht in heissem, mässig in kaltem Wasser löslich, krystallisirt in rosettenartig gruppirten Nadeln und verliert bei 110° neben dem Wasser auch das Ammoniak vollständig. (Ber. für $H_2O + H_3N$ 16.6, gefunden 17.0 pCt.) Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab:

Ber. für $C_{10}H_{11}O_3N + H_2O$		Gefunden
C	56.9	56.6 pCt.
H	6.2	6.5 »

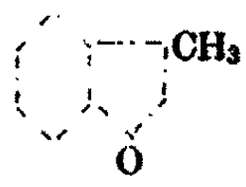
Baryumsalz, $(C_{10}H_7O_3)_2Ba + 3H_2O$, durch Zusatz von Chlorbaryum zu neutralen Lösungen der Säure niederfallend, aus heissem Wasser in glänzenden Krystallen erhalten, verliert sein Wasser bei 130°.

Ber. für $(C_{10}H_7O_3)_2Ba + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	10.0	9.6 pCt.
Ba	25.3	25.2 »

Silbersalz, $C_{10}H_7AgO_3$, krystallinisch und aus viel kochendem Wasser in kurzen mikroskopischen Prismen erhältlich; wasserfrei.

Ber. für $C_{10}H_7O_3Ag$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	42.4	—	42.1 pCt.
H	2.5	—	2.8 »
Ag	38.2	38.5	37.8 »

β-Methylcumaron, C_9H_8O =



Dass der bereits oben erwähnte Zerfall der Carbonsäure beim raschen Erhitzen ein ziemlich vollständiger ist, zeigt sich beim Destilliren derselben. Hierbei sublimiren in die Vorlage nur Spuren fester Substanz, während der Hauptmenge nach sich darin ein farbloses Oel condensirt und dem entsprechend grosse Mengen von Kohlendioxyd entweichen. Das hiernach im Sinne der Gleichung

$$C_{10}H_8O_3 = CO_2 + C_9H_8O$$

entstandene Destillat ist unlöslich in Alkalien, also kein Phenol. Mit Kali gewaschen und getrocknet siedet es bei 188—189°, so dass also der Siedepunkt des Cumarons gleich dem Schmelz- resp. Zersetzungsproducte der Säure ist. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig, sein Geruch erinnert entfernt an den des Naphtalins, ist indess angenehmer.

Ber. für C_9H_8O		Gefunden
C	81.8	81.6 pCt.
H	6.1	6.3 »

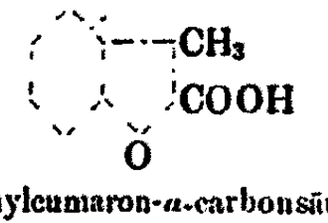
Dass das Methylcumaron als ausschliessliches Reactionsproduct durch Erhitzen der Säure mit Kalk entsteht, bedarf nach Vorstehendem kaum der Erwähnung.

Wie ebenfalls zu erwarten, beweisen die hier beschriebenen Körper auch durch ihre Indifferenz gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin, dass sie keinen Ketonsauerstoff enthalten.

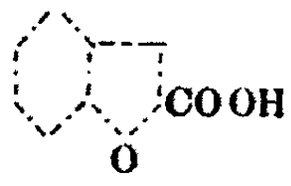
Oxydationsversuche zum Zwecke der Umwandlung des Methyls in Carboxyl und schliesslicher Gewinnung des Cumarons von Fittig waren bisher ebenso erfolglos, wie sie bei allen alkylirten Furfuranderivaten vergeblich gewesen zu sein scheinen. So z. B. wird die Methylcumaroncarbonsäure durch Kaliumpermanganat zwar äusserst leicht angegriffen, dabei aber total verbrannt, so dass man dem entsprechend unter Anwendung der für die Oxydation des Methyls berechneten Menge von Chamäleon den grösseren Theil der Säure unangegriffen zurückgewinnt. Nicht andere Resultate erhält man unter Ausschluss des Wassers, also z. B. durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung.

Ist hiernach also der Zusammenhang dieser Körper mit dem Cumaron nicht auf diesem Wege nachzuweisen, so muss gerade auch deswegen auf die Constitution der synthetischen Cumaronderivate in einigen Punkten eingegangen werden.

Die Eigenschaften des Methylcumarons entsprechen allerdings genau denen des Cumarons selbst, dagegen unterscheidet sich die Methylcumaroncarbonsäure darin wesentlich von der Cumarilsäure, dass erstere schon bei relativ niederer Temperatur fast glatt in Kohlendioxyd und Methylcumaron zerfällt, während letztere bei 310° bis 315° unzersetzt siedet und sich erst beim Glühen mit Kalk in gleicher Weise spaltet; ein Unterschied, der bei analoger Constitution beider Säuren als α-Carboxylderivate allein durch die Anwesenheit, resp. das Fehlen des Methyls bedingt sein müsste.



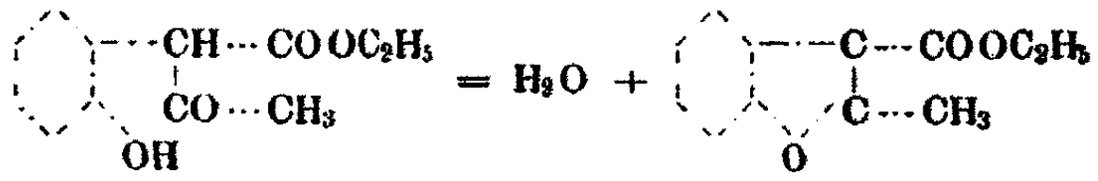
Methylcumaron-α-carbonsäure



Cumarilsäure nach Fittig.

Es war daher zuerst zu entscheiden, ob die nach der hier besprochenen Synthese gebildeten Furfurankörper wirklich im Sinne der ersteren Formel zusammengesetzt seien. Denn es war zwar nicht wahrscheinlich, aber doch immerhin möglich, dass in ihnen nicht α-, sondern β-Carbonsäuren vorlägen, eine Ansicht, welche im vorliegenden speciellen Falle für die Bildung von Cumaronderivaten die Präexistenz nicht von Phenoxylacetessigäther $CH_3 . CO . CH(OC_6H_5) . COOC_2H_5$, sondern von Oxyphenylacetessigäther $CH_3.CO.CH(C_6H_4OH).COOC_2H_5$,

oder mindestens eine Umwandlung des ersteren in den letzteren voraussetzen müsste:



Dass das directe Einwirkungsproduct von Natriumphenolat auf Chloracetessigäther jedenfalls Phenoxylacetessigäther enthält, folgt aus seinem Verhalten gegen Kali. Das in Kalilauge vollständig lösliche Oel scheidet in der Kälte langsam, rasch beim Kochen, perlmutterglänzende Schuppen eines Salzes ab, aus dessen Lösung durch Chlorwasserstoff eine in heissem Wasser leicht lösliche, rein bei 98—99° schmelzende Säure gefällt wird, die sich sofort als **Phenoxylessigsäure**, $C_6H_5O.CH_2.COOH$, zu erkennen giebt.

	Ber. für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C	63.2	62.8 pCt.
H	5.3	5.5 »

Zusammensetzung und Verhalten des oben erwähnten Kaliumsalzes bestätigte dieselbe Formel:

Berechnet für $C_8H_7KO_3$: K = 20.0 pCt., Gefunden: K = 19.6 pCt.

und der letzte Zweifel wurde schliesslich dadurch beseitigt, dass aus Phenolnatrium und Chloressigäther zunächst Phenoxylessigäther und aus diesem dann die Säure gewonnen wurde; sie erwies sich mit der obigen als vollständig identisch.

Das Auftreten der Phenoxylessigsäure setzt die Anwesenheit von Phenoxylacetessigäther nothwendig voraus; sie kann nur aus diesem entstehen, indem er unter gleichzeitiger Verseifung die Säurespaltung erfährt:

$$CH_3.CO.CH(OC_6H_5).COOC_2H_5 + 2KOH = C_2H_5OH + CH_3.COOK + C_6H_5O.CH_2.COOK.$$

Hätte der isomere Oxyphenylacetessigäther vorgelegen, so hätte die bei 137° schmelzende *o*-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4OH.CH_2.COOH$, resp. ihr dem Oxindol entsprechendes inneres Anhydrid vom Smp. 49° auftreten müssen.[1])

Reagirt somit Chloracetessigäther gegen Natriumphenolat genau wie Chloressigäther, so wäre es doch noch möglich, dass in der 2ten Phase, durch die Einwirkung der Schwefelsäure, der Condensation zum Furfuranderivat eine intramolekulare Umlagerung in Oxyphenylacetessigäther vorausginge. Diese Annahme muss jedoch deshalb zurückgewiesen werden, weil es unter Umständen, z. B. bei An-

[1]) v. Baeyer u. Fritsch, Ber. XVII, p. 973.

wendung des Resorcins statt des Phenols, der Wirkung der Schwefelsäure gar nicht bedarf; hier treten unter Verschmelzung beider Phasen 1 Molekül Chloracetessigäther mit 1 Molekül Resorcinnatrium sogleich im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_9ClO_3 + C_6H_4{<}^{ONa}_{OH} = NaCl + H_2O + C_{12}H_{12}O_4$$

zu einem hydroxylirten Furfuranderivate zusammen, dessen Analyse hier nur als Beleg für die Richtigkeit der Thatsache mitgetheilt werde, wogegen die Besprechung dieser und anderer ähnlicher Körper einer späteren Mittheilung vorbehalten bleibt.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_4$		Gefunden
C	65.5	65.2 pCt.
H	5.5	6.0 »

Es genügt für diesen Zweck, nachgewiesen zu haben, dass bei der Einwirkung von Natriumphenolaten auf Chloracetessigäther an Stelle des Natriums direct der Rest des Acetessigäthers tritt, und dass die so entstandenen phenoxylirten Acetessigäther sich als solche zu β-methylirten Furfuran-α-carbonsäureäthern condensiren.

Wie diese Reaction nach den im Gange befindlichen Untersuchungen einer ziemlichen Verallgemeinerung fähig ist, so lag es insbesondere auch nahe, die Phenole durch Thiophenole und durch Amine resp. Derivate derselben zu ersetzen, um so möglicherweise zu den complicirteren Thiophen- resp. Pyrrolkörpern zu gelangen. Einige mit dem Phenylmercaptan angestellte vorläufige Versuche scheiterten indess an der ausserordentlich grossen Neigung desselben, sich zu Phenyldisulfid zu oxydiren, indem letzteres stets als ausschliessliches Product der Einwirkung von Chloracetessigäther auf Natriumphenylmercaptid auftrat. Uebrigens werden diese Versuche mit Thiophenolen nicht weiter fortgesetzt werden, da nach Privatmittheilung diese letzteren Körper in ähnlicher Richtung von anderer Seite studirt werden. So bleibt nur die Untersuchung des Verhaltens dieser synthetischen Furfurankörper gegen Ammoniak und Amine, sowie gegen die Sulfide des Phosphors vorbehalten.

Die vorliegende Untersuchung ist hinsichtlich ihres experimentellen Theiles fast vollständig von Hrn. Dr. R. Michael ausgeführt worden. Ich statte demselben auch hierdurch meinen lebhaftesten Dank ab.

Zürich, 11. Mai 1886.

274. A. Hantzsch und E. Lang: Zur Kenntniss der Cumaron-α-carbonsäuren.

(Eingegangen am 13. Mai.)

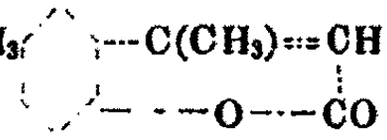
In der vorhergehenden Abhandlung ist bereits eine auffallende Verschiedenheit der Cumarilsäure von der β-Methylcumaron-α-carbonsäure hervorgehoben worden, nach welcher es anfangs sogar zweifelhaft erscheinen konnte, ob beide Säuren wirklich in so naher Beziehung zu einander ständen, wie es nach der von Fittig und Ebert begründeten Auffassung der Cumarilsäure als Cumaron-α-carbonsäure der Fall sein muss. Während diese letztere unzersetzt schmilzt und bei hoher Temperatur ebenfalls unzersetzt siedet, zerfällt die synthetische methylirte Säure schon bei ihrem Schmelzpunkte fast vollständig in Kohlendioxyd und Methylcumaron — eine Eigenthümlichkeit, welche in entsprechender Weise auch bei den beiden aus den Naphtolen erhältlichen Furfurancarbonsäuren auftritt (siehe die folgende Abhandlung). Und nachdem diese synthetischen Säuren als unzweifelhafte α-Carboxylderivate erkannt worden waren, glaubten wir einen Augenblick, dass diese Unbeständigkeit für alle α-Carbonsäuren der höher molekularen Furfuranen charakteristisch sein könnte, wogegen dann freilich das Verhalten der Cumarilsäure als einfachster Säure dieser Gruppe sprechen musste. Und wenn auch Fittig und Ebert in überzeugender Weise die Natur der Cumarilsäure in diesem Sinne festgestellt haben[1]), so schien es doch, im Hinblicke auf das abweichende Verhalten der methylirten Säure, der Mühe werth zu sein, zu untersuchen, ob wirklich nur durch den Eintritt von Seitenketten, insbesondere eines Methyles in der β-Stellung für Wasserstoff, die Stabilität des Atomcomplexes in so auffälliger Weise abnehmen könnte. Diese Frage könnte am einfachsten so entschieden werden, dass, analog der Cumarilsäure aus Cumarin, aus dem β-Methylcumarin die unzweifelhafte β-Methylcumarilsäure darzustellen und mit der hier behandelten zu vergleichen wäre. Erst mit dem Nachweise der Identität beider Säuren konnte jedes Bedenken gegen die analoge Constitution auch der Cumarilsäure und der Methylcumaroncarbonsäure schwinden, in so fern dann bewiesen wäre, dass die verschiedene Beständigkeit der Cumaron-α-carbonsäuren von dem Vorhandensein von Seitenketten (speciell eines Methyles in der β-Stellung) abhängig ist.

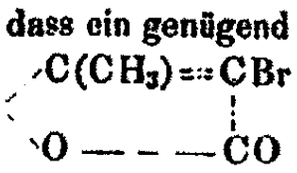
Wir verdanken nun v. Pechmann und Duisberg[2]) eine Methode zur Darstellung β-methylirter Cumarine durch Condensation von

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 162.

[2]) Diese Berichte XVII, 2119.

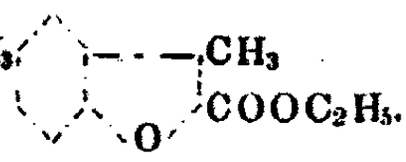
Phenolen mit Acetessigäther, wobei unter Anderem auch als der einfachste derartige Körper dasselbe β-Methylcumaron angeführt wird, welches für die Beantwortung der obigen Frage als Ausgangsmaterial in Betracht kommen sollte. Dasselbe bildet sich aber nach genannten Autoren nur in sehr geringer Menge, so dass davon abgesehen werden musste, es für diesen Zweck zu verwenden. Viel glatter reagirt nach denselben *p*-Kresol unter Bildung eines Dimethylcumarins von der Formel  . Wir haben daher dieses letztere in Dimethylcumarilsäure übergeführt, andererseits aus *p*-Kresolnatrium und Chloracetessigäther Dimethylcumaroncarbonsäure dargestellt und beide Säuren mit einander verglichen.

Das Dimethylcumarin lässt sich ohne Schwierigkeit nach der von Perkin zuerst angegebenen, von Fittig und Ebert modificirten[1]) Methode in Dimethylcumarilsäure verwandeln. Dasselbe wurde, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit der 1 Molekül entsprechenden Menge Brom versetzt, wobei sich ein reichlicher Niederschlag abschied. Um der vollständigen Bromirung sicher zu sein, wurde der Rückstand nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs nochmals mit Brom auf dem Wasserbade behandelt, und dann aus siedendem Alkohol, in dem er schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die Analyse bestätigte, dass ein genügend reines Monobromsubstitutionsproduct C_7H_6  vorlag.

	Ber. für $C_{11}H_9BrO_2$	Gefunden
Br	31.6	31.9 pCt.

Beim Eintragen in heisse alkoholische Kalilauge schied sich unter heftiger Reaction Bromkalium ab. Die zur Trockne gedampfte Masse löste sich in Wasser vollständig. Chlorwasserstoff fällte daraus eine weisse, krystallinische Säure, die aus Alkohol umkrystallisirt die zu erwartende Dimethylcumarilsäure, $C_9H_4(CH_3)_2O_3$, darstellt.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden
C	69.5	69.2 pCt.
H	5.3	5.6 »

Sodann wurde durch Reaction von Chloracetessigäther auf *p*-Kresolnatrium und nachherige Condensation des Productes mit Schwefelsäure auf die in voranstehender Abhandlung beschriebene Weise zuerst der Dimethylcumaroncarbonsäureäther erhalten von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_3 =$  .

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 163.

	Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$	Gefunden
C	71.6	71.0 pCt.
H	6.4	6.4 »

Derselbe schmilzt bei 55°, siedet unzersetzt bei 298—300° bei 728 mm Barometerstand und lässt sich durch die beim Monomethyläther angegebenen Methode in Dimethylcumaroncarbonsäure, $C_9H_4(CH_3)_2O_3$, überführen, welche ebenfalls aus Alkohol umkrystallisirt analysirt wurde.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$	Gefunden
C	69.5	69.2 pCt.
H	5.3	5.8 »

Der Vergleich beider Säuren erwies ihre vollständige Identität. Beide werden in kurzen Prismen oder in Tafeln erhalten, beide schmelzen bei 224—225°, bemerkenswertherweise unzersetzt, entwickeln aber schon bei nur wenig gesteigerter Temperatur langsam Kohlendioxyd, und geben in neutraler Lösung mit Metallsalzen ganz dieselben Fällungen, beispielsweise mit Baryt- und Cobaltsalzen krystallinische weisse, resp. rosa gefärbte Niederschläge und mit Kupferacetat eine pulverige, grünliche Ausscheidung.

Gelegentlich wurde auch durch trockne Destillation des Natronsalzes mit Kalk das Dimethylcumaron, $C_8H_4(CH_3)_2O$, als ein bei 210° unter 728 mm Druck siedendes indifferentes Oel isolirt.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O$	Gefunden
C	73.9	74.0 pCt.
H	6.9	7.4 »

Ist somit die Identität der beiden bisher noch als »Dimethylcumarilsäure« und »Dimethylcumaroncarbonsäure« unterschiedenen Säuren festgestellt, so folgt daraus einmal im allgemeinen die Identität der aus Cumarinen darstellbaren Säuren mit den entsprechenden Säuren aus Phenolen und Chloracetessigäther, und eine Bestätigung ihrer Auffassung als α-Carbonsäuren; sodann folgt im speciellen, dass das verschiedene Verhalten der bisher nur nach der ersten Methode gewonnenen Cumarilsäure von der nur nach der zweiten Synthese erhaltenen methylirten Säure nicht auf eine verschiedene Constitution beider zurückzuführen ist, sondern nur dem Einflusse der Seitenkette zugeschrieben werden muss.

Dass übrigens auch die Cumarilsäure unter Umständen die Neigung zeigt, ebenfalls schon bei niederer Temperatur in Kohlendioxyd und Cumaron zu zerfallen, beweist die von Rössing aufgefundene Bildung des Cumarons aus *o*-Aldehydophenoxylessigsäure[1]):

[1]) Diese Berichte XVII, 3000.

wobei nach **Rössing** wahrscheinlich zuerst Cumarilsäure entsteht, die sich unter den eingehaltenen Bedingungen (also schon durch siedendes Essigsäureanhydrid) im Entstehungszustande in Cumaron und Kohlendioxyd spaltet.

Zürich, den 11. Mai 1886.

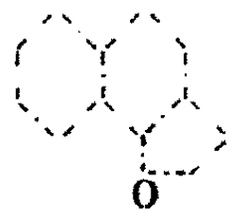
---

275. A. Hantzsch und G. Pfeiffer: Ueber Furfurankörper der Phenanthrenreihe.

(Eingegangen am 13. Mai.)

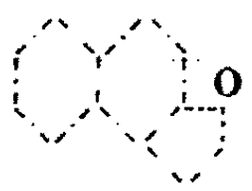
Dieselbe Reaction, durch welche aus Chloracetessigäther und Phenolnatrium Furfurankörper der Naphtalinreihe, d. i. Cumaronderivate, gebildet werden, lässt sich auch mit den beiden Naphtolen ausführen. Es entstehen zuerst Naphtoxylacetessigäther, die sich dann unter Kohlenstoffbindung zu Körpern mit einem Furfuranring condensiren lassen.

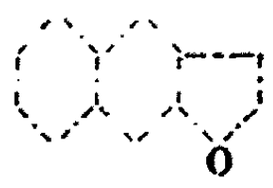
Muss diese Ringschliessung nothwendigerweise an einem solchen Kohlenstoffatome erfolgen, welches zum Hydroxyl des ursprünglichen Phenols in Orthostellung sich befindet, so kann aus α-Naphtol nur ein Körper entstehen, dessen Stammsubstanz sich zum Phenanthren verhalten wird, wie das einfachste Furfuran zu Benzol, somit als Furfuran der Phenanthrenreihe bezeichnet werden könnte.

1) 

Während also der aus α-Naphtol ableitbare Körper eindeutig sein muss, könnten aus β-Naphtol 2 Isomere entstehen, je nachdem sich der Furfuranring am α-Kohlenstoffatom oder aber am zweiten β-Atom des ursprünglichen Naphtoles schliessen würde.

Die beiden isomeren einfachsten Furfurankörper entsprächen hiernach folgenden beiden Formeln:

2) 

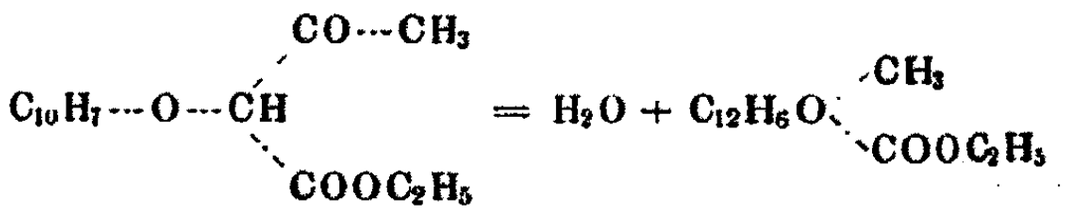
3) 

Erstere würde ebenfalls einem der Phenanthrenreihe zugehörigen Furfuran, die zweite aber einem der Anthracenreihe entsprechen.

Indess ist auch aus β-Naphtol bisher stets nur ein einziges Condensationsproduct erhalten worden, von welchem sich vorläufig noch nicht bestimmt entscheiden lässt, welche der beiden Stammsubstanzen ihm zu Grunde liegt. Wegen seiner grossen Aehnlichkeit mit dem Producte aus α-Naphtol scheint es aber von dem der Formel 2) entsprechenden Furfuran abgeleitet werden zu müssen.

Um diese Körper und auch die später zu behandelnden Condensationsproducte aus mehrwerthigen Phenolen bequem mit Namen unterscheiden zu können, werde der Vorschlag gemacht, diese complicirteren Furfurankörper nach dem mit dem Furfuranringe verbundenen aromatischen Ringe zu bezeichnen, eine Nomenclatur, welche zugleich den Vortheil bietet, die Beziehungen derselben zu den nach dieser Synthese als Ausgangskörper dienenden Phenolen erkennen zu lassen. Hiernach wäre das Cumaron als Benzofurfuran zu bezeichnen, obgleich man wohl in diesem Falle an dem Specialnamen festhalten wird. Dagegen erscheint das dem α-Naphtol entsprechende Furfuran der Formel 1) als α-Naphtofurfuran, und die beiden aus β-Naphtol ableitbaren isomeren »β-Naphtofurfurane« können als β-Naphto-α-furfuran und als β-Naphto-β-furfuran unterschieden werden.

Die Condensation zwischen Chloracetessigäther und den Natriumverbindungen beider Naphtole verläuft in denselben Phasen, indess etwas glatter, als wie mit Phenol, so dass bezüglich der Details der Reaction auf die erste Abhandlung verwiesen werden kann. Die rohen Naphtoxylacetessigäther erstarren bisweilen schon nach dem Eintragen in concentrirte Schwefelsäure zu einem Krystallbrei der Furfurancarbonsäureäther. Auf jeden Fall wird die dunkle zähe Masse unter Umrühren in Wasser eingetragen; sie erstarrt nach einiger Zeit zu einem braunen Brei, welcher sammt der Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt wird. Der Rückstand wird nach Abdestilliren des Aethers aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die entsprechend der Gleichung:

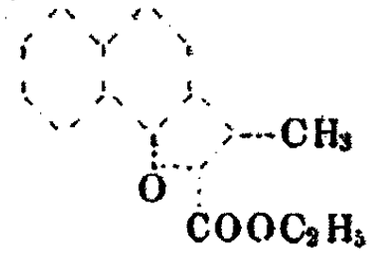


gebildeten Methyl-Naphtofurfurancarbonsäureäther, von welchen man in beiden Fällen reichlich 35 pCt. der theoretisch berechneten Ausbeute erhält, sind einander sehr ähnlich. Beide krystallisiren in glänzenden, flachen Nadeln, oft von ziemlicher Grösse; sie besitzen eine gelbliche Farbe und grüne Fluorescenz. Beide Ester werden mit grösster Leichtigkeit verseift, und die beiden Säuren zerfallen ebenfalls

partiell schon beim Erhitzen für sich, glatt bei der Destillation mit Kalk, in die methylirten Naphtofurfurane.

Es folgt zuerst die Beschreibung der Derivate des α-Naphtofurfurans.

Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäureäther,



Schmp. 108°, leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwer löslich in kaltem Alkohol.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_3$	Gefunden
C	75.6	75.3 pCt.
H	5.5	5.8 »

Verseift sich beim Kochen mit alkoholischem Kali schon nach einigen Secunden vollständig, wobei das sich abscheidende Kaliumsalz der Säure die Flüssigkeit zum Erstarren bringt. Aus der wässrigen Lösung des Salzes durch Salzsäure gefällt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt erhält man die

Methyl-α-naphtofurfurancarbonsäure, $C_{12}H_6O\begin{cases}CH_3 & (\beta)\\ COOH & (\alpha),\end{cases}$

als aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes weisses Pulver, welches weder für sich noch in Lösungen fluorescirt. Von Wasser wird sie kaum, von den anderen indifferenten Lösungsmitteln nur schwer aufgenommen; aus heissem Eisessig oder Essigäther scheidet sie sich in strahlig angeordneten, flachen Nädelchen ab, aus alkalischer Lösung fällt sie durch Säuren gelatinös nieder. Sie schmitzt bei 243—245° unter Schwärzung und Abspaltung von Kohlendioxyd, vorsichtig erhitzt, sublimirt sie theilweise unzersetzt.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	74.3	74.8	74.5 pCt.
H	4.4	4.5	4.5 »

Die Salze der Säure sind mit Ausnahme der Alkalisalze ebenfalls sämmtlich schwer löslich. Die der Alkalien und alkalischen Erden krystallisiren in Nadeln, die der übrigen Basen sind amorph.

Methyl-α-naphtofurfuran, $C_{12}H_7(CH_3)O$.

Bildet sich aus der Säure durch trockene Destillation, wird aber am bequemsten direct aus dem Aether erhalten, indem man ihn mit

überschüssigem alkoholischem Kali zur Trockne eindampft und dann die Masse in Retorten mit russender Flamme destillirt. Das übergehende gelbliche, grün fluorescirende Oel siedet bei 297—299° (uncorr.) und bleibt meist lange flüssig; in einer Kältemischung erstarrte es bei —12° und schmolz dann constant bei 34—35°.

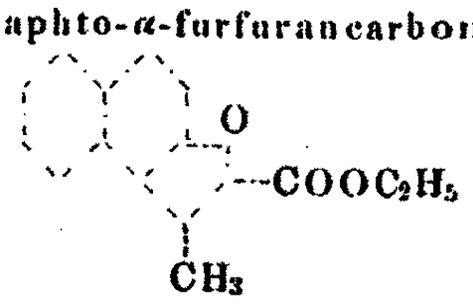
	Ber. für $C_{13}H_{10}O$	Gefunden I.	II.
C	85.7	85.6	85.9 pCt.
H	5.5	5.6	5.5 »

Dieses Furfuran ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich und scheidet sich daraus als Oel ab, das erst durch Berührung mit einem Krystall der festen Substanz erstarrt, riecht aromatisch, sublimirt langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, verflüchtigt sich leicht mit Wasserdämpfen und verharzt allmählich an der Luft. Wässrige Silbernitratlösung reducirt es beim Kochen.

Allen diesen Furfurankörpern kommt eine sehr schöne und empfindliche Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure zu. Die in der Kälte grünlichgelbe Lösung wird beim Erwärmen erst grün, dann — eventuell unter Entwickelung von Kohlendioxyd — intensiv purpurviolett. Beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine grüne Lösung, welche, alkalisch gemacht, gelbbraun, und durch Säuren wieder grün wird.

Die aus *α*-Naphtol entstehenden *β*-Naphtofurfurankörper sind denen der *α*-Reihe so überaus ähnlich, dass man zu der Vermuthung gedrängt wird, dass in ihnen Derivate des *β*-Naphto-*α*-furfurans, also ebenfalls eines dem Phenanthren und nicht dem Anthracen ähnlichen Stammkörpers vorliegen. Hiernach erscheint das ursprüngliche Condensationsproduct als

Methyl-*β*-naphto-*α*-furfurancarbonsäureäther,



Die Analyse dieses bei 100° schmelzenden, im übrigen seinem Isomeren gleichenden Esters ergab:

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_3$	Gefunden
C	75.6	75.7 pCt.
H	5.5	5.6 »

Die in analoger Weise erhaltene

Methyl-*β*-naphto-*α*-furfurancarbonsäure, $C_{12}H_6O\begin{cases}CH_3\\COOH,\end{cases}$

unterscheidet sich ebenfalls fast nur durch ihren bei 253—254° liegenden

Schmelzpunkt von der Säure aus α-Naphtol. (Gef. C = 74.2 pCt., H = 4.6 pCt.) Auch die Salze beider sind sich zum Verwechseln ähnlich. Nur das Natriumsalz zeichnet sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus; es scheidet sich aus der Lösung der Säure in heisser, verdünnter Natronlauge in bläulich fluorescirenden, glänzenden Nadeln ab, welche lufttrocken der Formel $C_{14}H_9O_2Na + 4H_2O$ entsprechen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
H_2O	22.5	21.8	22.0 pCt.
Na	7.2	—	7.3 »

Das Methyl-β-naphto-α-furfuran, $C_{12}H_7(CH_3)O$, geht bei trockener Destillation des mit Kalk gemischten, vorher verseiften Aethers anfangs ebenfalls als Oel über, erstarrt jedoch viel leichter und schmilzt dann erst bei 59°, bräunt sich ebenfalls an der Luft und verhält sich auch im übrigen gleich seinem Isomeren.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O$		Gefunden
C	85.7	85.6 pCt.
H	5.5	5.8 »

Die Uebereinstimmung in den Eigenschaften beider Reihen erstreckt sich bis auf ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure; auch die β-Derivate geben dieselbe empfindliche Farbenreaction, nur mit dem Unterschiede, dass die beim Erhitzen auftretende Färbung der des Indophenins gleicht, also rein blau ist.

Zürich, 11. Mai 1886.

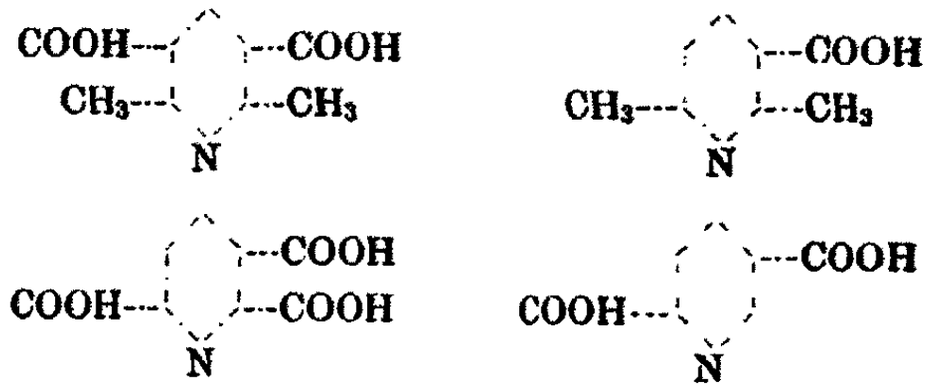
---

276. L. Weiss: Synthese der Isocinchomeronsäure.

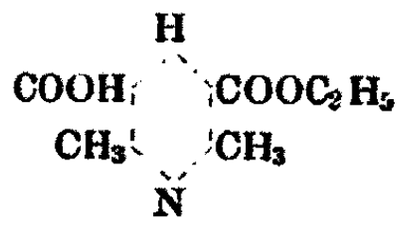
(Eingegangen am 13. Mai.)

Vor Kurzem haben Hr. Prof. A. Hantzsch und ich über die letzte der bisher noch unbekannten Pyridindicarbonsäuren, über die als Dinicotinsäure bezeichnete ββ'-Dicarbonsäure Mittheilung gemacht und bei dieser Gelegenheit bereits in Aussicht gestellt, die Constitution der Isocinchomeronsäure Weidel's, welche schon hiernach nur als αβ'-Dicarbonsäure aufzufassen war, auch experimentell zu beweisen. Wurde zur Synthese der Dinicotinsäure symmetrische Lutidindicarbonsäure in αα'ββ'-Pyridintetracarbonsäure verwandelt, und diese durch Abspaltung der beiden αα'-Carboxyle in die ββ'-Dicarbonsäure übergeführt, so schien die Synthese der αβ'-Dicarbonsäure auf ganz ähnliche Weise ausführ-

bar zu sein. Dieselbe Lutidindicarbonsäure resp. ihr Aether war zuerst in eine $\alpha\alpha'$-Lutidin-β'-monocarbonsäure zu verwandeln und diese zu $\alpha\alpha'\beta'$-Pyridintricarbonsäure zu oxydiren. Gelang es nun, aus letzterer wieder 1 Molekül Kohlendioxyd abzuspalten, so musste davon aller Wahrscheinlichkeit nach das dem β'-Carboxyl benachbarte α'-Carboxyl betroffen werden und so $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure resultiren, welche sich als identisch mit der Isocinchomeronsäure erweisen musste. Ein Blick auf die beifolgenden Structurformeln verdeutlicht diese Umwandlungen:



Zuerst musste es sich also um die Gewinnung der Lutidinmonocarbonsäure aus dem Lutidindicarbonsäureäther handeln. Nach den Erfahrungen, welche bereits bei der Darstellung der entsprechenden Collidinmonocarbonsäure aus dem Dicarbonsäureäther gemacht wurden[1]), schien es am zweckmässigsten zu sein, auch den Lutidindicarbonsäureäther zuerst durch partielle Verseifung in den sauren Aether zu verwandeln, aus diesem durch Destillation den Aether der Monocarbonsäure und durch dessen Verseifung die Säure selbst zu gewinnen. Hat es sich aber auch gezeigt, dass es hier vortheilhafter ist, den Dicarbonsäureäther sogleich vollständig zu verseifen und die so erhaltene Dicarbonsäure durch trockene Destillation in die Monocarbonsäure überzuführen, so seien doch vorher die bei Gelegenheit des erst erwähnten Verfahrens isolirten Körper kurz beschrieben.

Lutidindicarbonäthersäure, 

Lutidindicarbonsäureäther wird mit der entsprechenden Menge von alkoholischem Kali erst stehen gelassen, dann gekocht und zugleich der Alkohol möglichst abdestillirt. Auf Wasserzusatz fällt viel unveränderter Dicarbonsäureäther, von dem abfiltrirt wird. Es wird nun mit der, auf die angewendete Menge Kali berechneten Menge Salzsäure

[1]) Michael, Ann. Chem. Pharm. 225, 121.

versetzt und zur Trockene eingedampft. Absoluter Alkohol extrahirt die Aethersäure, während die zugleich gebildete Dicarbonsäure fast vollständig zurückbleibt. Der durch mehrmalige Umkrystallisation aus heissem Wasser gereinigte, saure Aether bildet feine, glänzende Nadeln, die sich in kaltem Wasser nur schwer lösen, kein Krystallwasser enthalten und bei 131° schmelzen.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N$		Gefunden
C	59.19	58.82 pCt.
H	5.82	5.86 »

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Aethersäure fällt aus Blei-, Silber-, Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen weisse, voluminöse resp. pulverige Niederschläge, aus Kupfersalzen ein hellblaues, undeutlich krystallinisches Salz, das beim Kochen der Flüssigkeit schmierig wird und beim Erkalten wieder erstarrt. Eisenoxydsalze erzeugen eine an der Luft gelb werdende Fällung. Eisenoxydulsalze geben weder einen Niederschlag noch eine charakteristische Färbung. Kalk- und Barytsalze bleiben unverändert. Analysirt wurde nur die gut krystallisirende Verbindung mit Salzsäure.

Salzsaures Salz, $C_{11}H_{13}O_4N$, $HCl + 2H_2O$.

Es bildet kleine, glänzende Säulen, ist in Wasser sehr leicht löslich, aber luftbeständig und schmilzt schon bei 90° im Krystallwasser.

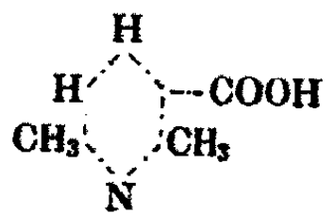
Berechnet für $C_{11}H_{13}O_4N,HCl + 2H_2O$		Gefunden
Cl	12.01	11.94 pCt.

Beim Erhitzen zeigt die Aethersäure das zu erwartende Verhalten. Die geschmolzene Substanz schäumt bei Steigerung der Temperatur unter Abgabe von Kohlensäure, ein Vorgang, der, einmal begonnen, nur noch durch gelindes Erwärmen vollendet zu werden braucht. Erhitzt man weiter bis zum Beginn des ruhigen Siedens, so entspricht der zu 32 pCt. gefundene Gewichtsverlust genügend dem für den Verlust von Kohlensäure berechneten von 32.7 pCt. Beim Destilliren geht der Lutidinmonocarbonsäureäther als schwach gefärbtes Oel über, dessen Siedepunkt bei 240° zu liegen scheint, indessen nicht ganz genau bestimmt wurde. — Der Uebergang des sauren Aethers in den Monocarbonsäureäther verläuft zwar ziemlich glatt, nicht so aber die partielle Verseifung des Dicarbonsäureäthers. Derselbe wird hierbei zum grössten Theil einerseits in Dicarbonsäure verwandelt, andererseits bleibt eine entsprechende Menge Aether unangegriffen. Es wurde daher der schon oben angedeutete Weg eingeschlagen, die Dicarbonsäure direct in Monocarbonsäure zu verwandeln.

Aus dem vollständig verseiften Aether fällt durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure die Lutidindicarbonsäure nieder, indess als eine

in grösseren Mengen schlecht filtrirbare Masse. Man setzt daher am besten zu der Fällung concentrirte Salzsäure so lange zu, bis sich beim Erhitzen alles gelöst hat. Beim Erkalten erhält man alsdann die Säure in Form ihres schön krystallisirten und daher leicht zu isolirenden Chlorhydrates. Dasselbe verliert bei 160° alle Salzsäure. Die so gewonnene Lutidindicarbonsäure wurde nun in Portionen von circa 15 g in kleinen Retorten mit entsprechender Vorlage im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei sie unter Aufschäumen schmilzt, während ein beim Erkalten erstarrendes Oel, die Monocarbonsäure, zugleich aber auch merkliche Mengen Lutidin übergehen. Man erhitzt wenig länger als bis die ganze Menge der Säure geschmolzen ist. Aus den übergegangenen Partien entfernt man das Lutidin durch Destillation mit Wasserdampf. Die wässrige Lösung wird stark eingeengt und ein Theil der Monocarbonsäure durch Krystallisation gewonnen. Die nicht erstarrenden Mutterlaugen werden mit dem wässrigen Extract des Retortenrückstandes, nach dessen Entfärbung mit Thierkohle, vereinigt, und durch concentrirte Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt. Die reine

Lutidinmonocarbonsäure = $\alpha\alpha'$-Dimethylnicotinsäure,



wird wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit in Wasser ebenfalls am besten aus ihrem Chlorhydrate erhalten. Dasselbe wird mit Silberoxyd zersetzt, filtrirt, und das in Lösung gegangene Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Aus dem stark eingeengten Filtrate krystallisirt die Säure langsam über Schwefelsäure in feinen Nädelchen aus. Die Lutidinmonocarbonsäure enthält zufolge der Analyse $^1/_2$ Molekül Wasser, wie die entsprechende Lutidindicarbonsäure[1]). Der Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Ber. für $C_8H_9O_2N + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
C	60.00	60.20 pCt.
H	6.25	6.13 »

Die Salze sind meist gleich der Säure leicht löslich, so dass auch in neutraler Lösung die Salze der meisten Schwermetalle keine Fällungen geben; selbst Blei und Silbersalze werden nur in concentrirter Lösung gefällt. Analysirt wurden von den Salzen nur das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 231, 51.

undeutlich krystallinische, etwas lichtempfindliche Silbersalz, $C_7H_8NCOOAg$:

Ber. für $C_8H_8AgO_2N$		Gefunden
C	37.20	36.98 pCt.
H	3.10	3.21 »
Ag	41.86	42. 3 »

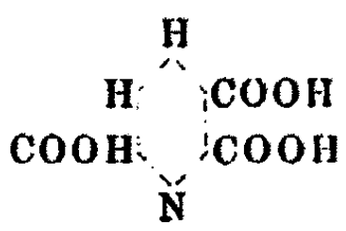
Sodann auch noch die gut krystallisirenden Verbindungen mit Salzsäure und mit Platinchloridwasserstoff. Das bereits oben erwähnte salzsaure Salz, $C_8H_9O_2N$, HCl, krystallisirt wasserfrei in kleinen Prismen, ist sehr leicht in Wasser löslich, aber luftbeständig. Bei höherer Temperatur giebt es Salzsäure ab, indem es sich zugleich langsam zersetzt.

Ber. für $C_8H_9O_2N$, HCl		Gefunden
Cl	18.93	18.61 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_8H_9O_2N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, ist ebenfalls leicht löslich, bildet orangefarbene Nadeln und verliert sein Wasser bei 120°.

Berechnet für $C_{16}H_{20}O_4N_2Cl_6Pt + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	4.81	5.17 pCt.
Pt	26.01	26.22 »

$\alpha\alpha'$-β'-Pyridintricarbonsäure,



Die zu Pyridintricarbonsäure zu oxydirende Lutidinmonocarbonsäure wurde, weil ihre Reindarstellung wegen ihrer Leichtlöslichkeit in grösserem Maassstabe schwierig und verlustreich ist, stets in Form ihres besser krystallisirenden, salzsauren Salzes angewandt. Man löst dasselbe in Wasser, macht alkalisch und behandelt mit 4 Molekülen Kaliumpermanganat auf die übliche Weise auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung. Aus dem Filtrate vom Braunstein wurde zunächst die Salzsäure durch Silberoxyd entfernt, dann mit Essigsäure schwach angesäuert und in concentrirter Lösung mit Bleizucker gefällt, der entstandene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelblei eingedampft. Hierbei schieden sich zuerst fein verfilzte, schwer lösliche Nadeln ab, die aus einem unten zu besprechenden sauren Kalisalz bestehen; auch die kaum krystallisirbare Mutterlauge enthielt noch Kali. Sie wurde daher mit Ammoniak neutralisirt und durch das Silbersalz in der oben beschriebenen Weise nochmals gereinigt. Die nunmehr kalifreie Lösung

der Tricarbonsäure krystallisirt ebenfalls nur sehr schlecht. Durch vorsichtigen Zusatz von absolutem Alkohol zu dem längere Zeit über Schwefelsäure gestandenen Syrup erhält man einen Theil der Säure in Gestalt feiner Blättchen, die sehr leicht löslich, indess nicht zerfliesslich sind und zufolge der Analyse 2 Moleküle Wasser binden die sie auch über Schwefelsäure beibehalten.

Ber. für $C_3H_5O_6N + 2H_2O$		Gefunden
C	38.86	38.43 pCt.
H	3.64	4.06 »

Die Säure schmilzt etwas über 100° im Krystallwasser, über 130° beginnt sie unter Schäumen Kohlensäure abzugeben, bei 240° ist sie vollständig zersetzt. Auf dieses Verhalten wird unten ausführlich eingegangen werden.

Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure erzeugt in Silber-, Quecksilberoxydul-, Blei- und Zinnsalzen, aber auch in Calcium- und Barytsalzen, weisse, beim Kochen dichter werdende Fällungen, von denen aber die beiden erst erwähnten beim Kochen und am Licht sich schwärzen. Kupferacetat giebt erst nach längerem Kochen einen nicht krystallinischen, olivgrünen, Eisenchlorid einen gelblich-weissen Niederschlag. Eisenoxydulsalze eine carminrothe Färbung, die bald einen Stich in's gelbliche erhält.

Das neutrale Calciumsalz, $C_5H_2(COOca)_3N + 2H_2O$, fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Tricarbonsäure beim Kochen als weisser, mikrokrystallinischer, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Es verliert bei 120° sein Krystallwasser.

Berechnet für $C_5H_2(COOca)_3N + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	11.84	12.13 pCt.
Ca	19.73	19.34 »

Das Bleisalz, $C_5H_2(COOpb)_3N + 2^1/_2H_2O$, ganz entsprechend dem Kalksalz, mit Bleiacetat gefällt, wird bei 130° wasserfrei.

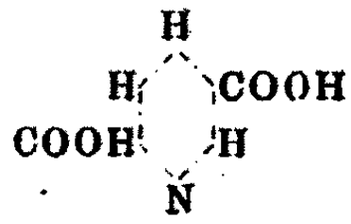
Berechnet für $C_5H_2(COOpb)_3N + 1^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	4.96	4.62 pCt.
Pb	56.8	57.2 »

Das bereits oben erwähnte, bei der Darstellung der Säure aus dem mit Schwefelwasserstoff zersetzten Bleiniederschlag sich zuerst abscheidende, in schönen Nädelchen krystallisirende Product besitzt zufolge seines, beim Umkrystallisiren constant bleibenden Kaligehaltes, die Zusammensetzung eines etwas complicirten sauren Kalisalzes von der Formel:

$$2\,C_5H_2N(COOH)_3 + C_5H_2N\cdot\begin{matrix}COOK\\(COOH)_2\end{matrix} + 5\,H_2O.$$

	Berechnet für $C_{24}H_{14}O_{18}KN + 5H_2O$	Gefunden I.	II.
H_2O	11.82	11.72	— pCt.
K	5.12	5.05	4.87 »

$\alpha\beta'$-Pyridindicarbonsäure oder Isocinchomeronsäure,



Die Umwandlung der $\alpha\alpha'\beta'$-Tricarbonsäure in eine Dicarbonsäure konnte möglicher Weise in doppeltem Sinne verlaufen, sofern nämlich von den beiden in α-Stellung zum Stickstoff befindlichen Carboxylgruppen sowohl das dem β'-Carboxyl benachbarte, als α' bezeichnete, oder auch das dem ersteren gegenüberstehende, als α bezeichnete Carboxyl eliminirt werden konnten. Im ersteren Falle musste eine $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure resultiren, die sich als identisch mit der Weidel'schen Isocinchomeronsäure zu erweisen hätte, im letzteren Falle musste die $\alpha\beta$-Dicarbonsäure oder Chinolinsäure erhalten werden. Thatsächlich tritt die schon a priori wahrscheinlichere erste Reaction ausschliesslich ein.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass die reine Tricarbonsäure schon über 130° Kohlensäure abzuspalten beginnt und gegen 240°, also ungefähr bei dem Zersetzungsproduct der Isocinchomeronsäure, vollständig in Pyridin und Kohlensäure zerfällt.

Der Verfolgung des quantitativen Verlaufes dieses Processes an der freien Säure stand die Schwierigkeit im Wege, dass grössere Mengen derselben wegen ihrer ausserordentlichen Löslichkeit nur unter grossen Verlusten zu beschaffen gewesen wären. Es wurde daher das bereits oben erwähnte saure Kalisalz der Pyridintricarbonsäure dazu verwendet. Das Gewicht des anfangs rasch leichter werdenden Salzes blieb bei Temperaturen über 160° constant. Der Gewichtsverlust betrug bei dieser Temperatur 29 pCt., während unter Annahme, dass sämmtliches Wasser und 3 Kohlensäuremoleküle weggegangen seien, sich derselbe zu 29.17 berechnet.

Das in nur viel Wasser lösliche, etwas dunkle Salz wird durch Thierkohle entfärbt. Die beim Erkalten und Stehenlassen herausfallende mikrokrystallinische Substanz wird nochmals aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, ist dann vollständig kalifrei, und stellt ein weisses, aus mikroskopisch kleinen Schüppchen bestehendes Pulver dar. Dasselbe enthält wie die Isocinchomeronsäure von Weidel unter gleichen Bedingungen ein Molekül Wasser, das bei 100° abgegeben wird.

Ber. für $C_7H_5O_4N+H_2O$		Gefunden
H_2O	9.72	9.79 pCt.

Die wasserfreie Säure schmilzt constant bei 236—237°, zersetzt sich darauf unter Kohlensäureabspaltung und ergab bei der Analyse die für eine Pyridindicarbonsäure berechneten Zahlen.

Ber. für $C_7H_5O_4N$		Gefunden
C	50.29	50.0 pCt.
H	2.99	3.31 »

Aus der Mutterlauge der aus obigem Kalisalz erhaltenen Säure kann das von Weidel beschriebene saure Kalisalz erhalten werden. Zur Gewinnung weiterer Mengen von Isocinchomeronsäure können auch mit Vortheil die nicht krystallisierenden Mutterlaugen der Tricarbonsäure verwendet werden. Erhitzt man dieselben bis zu constantem Gewicht, so ist die Masse in Wasser schwer löslich geworden und vollständig in die $\alpha\beta'$-Dicarbonsäure übergeführt worden, die wie oben ausgeführt, zu reinigen ist.

Stimmt schon Schmelzpunkt, Aussehen und Löslichkeitsverhältnisse dieser synthetischen Säure genau mit denen der Isocinchomeronsäure von Weidel, so zeigt sie auch alle übrigen wesentlichen Reactionen mit Schwermetallsalzen; sie giebt mit Kupfersalzen den blauen unlöslichen Niederschlag und mit Eisenoxydulsalzen die gelbrothe Färbung. Der absolut sichere Beweis der Identität beider Säuren wurde schliesslich geliefert durch Darstellung des charakteristischen sauren Ammonsalzes. Obschon, entsprechend der geringen Menge der zu Gebote stehenden synthetischen Säure, nur kleine Krystallindividuen erhalten wurden, so zeigten sie doch deutlich die eigenthümliche Zwillingsbildung, wie das aus der Säure von Weidel zum Vergleich dargestellte Salz.

Es ist also hiermit experimentell bestätigt, wie es nach unseren früheren Mittheilungen zu erwarten war, dass die Isocinchomeronsäure Weidel's die $\alpha\beta'$-Pyridindicarbonsäure darstellt.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 6, S. 807, Z. 3 v. u. lies: »199°« statt »190°«.

» » » 6, » 827, » 11 v. u. lies: »Ad. Beyer« statt »Ad. Baeyer«.

» » » 7, » 979—988 lies: »Paratolilbenzenylmalonsäureester« statt »Paratolylbenzenylmalonsäureester«, »Orthotolilbenzenylmalonsäureester« statt »Orthotolylbenzenylmalonsäureester«, »Metatolilbenzenylmalonsäureester« statt »Metatolylbenzenylmalonsäureester«, »Naphtilbenzenylmalonsäureester« statt »Naphtylbenzenylmalonsäureester«.

» » » 7, » 1009, Z. 13 v. o. lies: »Shikimol $C_6H_3\begin{cases}O\\O\\C_3H_5\end{cases}\!\!>CH_2$« statt »Shikimol $C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\C_3H_5\end{cases}$«.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Mai 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 24. Mai 1886.

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

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von dem schmerzlichen Verluste, welchen die Gesellschaft durch den am 11. Mai erfolgten Tod ihres ordentlichen Mitgliedes des

Dr. OTTO ZIUREK

erlitten habe.

Dem Vorstande sei ein eingehender Bericht über den interessanten Lebenslauf des Dahingeschiedenen in Aussicht gestellt, welcher in einem besonderen Nekrologe später zur Veröffentlichung gelangen werde. Heute wolle der Vorsitzende nur mittheilen, dass Dr. Ziurek am 19. Juni 1821 in Gleiwitz (Oberschlesien) geboren sei, dass er seine Laufbahn als Pharmaceut begonnen und nach umfassenden Studien auf naturwissenschaftlichem Gebiete an hiesiger Hochschule als chemischer und pharmaceutischer Experte in Berlin schnell eine viel verzweigte Wirksamkeit gewonnen habe. Literarisch sei er zumal bekannt geworden durch seine Schrift »Der Staat und die Apotheken« 1849, durch seine umfangreiche »Sammlung der Gesetze und Verordnungen, welche im Preussischen Staate für den Verkehr mit Arzneien und Giften in Geltung sind« 1855, endlich durch sein Werk »Technologische Tabellen und Notizen zum Gebrauch im fabrikatorischen, Handels-, Gewerbe- und landwirthschaftlichen Verkehre« Braunschweig 1863, welches die weiteste Verbreitung gefunden habe. Der Schwerpunkt von Dr. Ziurek's Thätigkeit habe in der Erstattung höchst sorgfältig und gewissenhaft ausgearbeiteter Gutachten auf experimentaler Base bestanden. Die Verdienste, die er sich durch seine Wirksamkeit als vereidigter Sachverständiger um die Lösung mannichfaltiger Fragen von staatlichem oder municipalem Interesse erworben habe, seien auf

höchst ehrenvolle Weise durch die Verleihung einer Concession zur Errichtung einer Apotheke in Berlin von Seiten der Regierung gewürdigt worden. Noch solle nicht unerwähnt bleiben, dass das allgemein anerkannte Institut der Berliner Trinkhallen zumal aus seiner Initiative hervorgegangen sei.

In den letzten Jahren hatte sich Ziurek, schon leidend, mehr und mehr aus dem öffentlichen Leben zurückgezogen. Durch den jähen, völlig unerwarteten Tod seines einzigen Sohnes, der zu den schönsten Hoffnungen berechtigte, hat eine an und für sich unbedeutende Krankheit einen acuten Charakter angenommen, und er ist seinem Sohne schon nach wenigen Tagen in den Tod gefolgt.

Die Anwesenden erheben sich von den Sitzen, um das Andenken des Verewigten zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Halenke, Dr., Speier;
Benjamin, Dr. Marcus, New-York;
Vulte, Dr. Hermann T., New-York;
Lifschütz, Dr., Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen:

Fräulein Mary Hegeler aus La Salle in Illinois, U. S. A. (durch Cl. Winkler und A. W. Hofmann);

und die Herren:

Leppert, Wladislaus, Elektoralna 37, Warschau (durch W. Hemilian und B. Znatowicz);

Bauer, Benjamin, pr. Adr. Hartmann, Reichardt & Co., Erstein [Elsass] (durch E. Nölting und Th. Baumann);

Magdeburg, Gustav, } anorg. Labor. d. techn. Hochsch., Aachen, } (durch A. Classen und O. Hinsberg);
Hewel, Wilhelm, }

Landau, Willy, Karlstrasse 9 pt., NW., Berlin (durch W. Will und H. Leymann);

Römer, Dr. Adolf, Bad. Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a./Rh. (durch G. v. Zwehl und C. Riedel);

Brandis, Ernst, Katharinenstr. 13, Berlin NO. (durch M. Dennstedt und J. Zimmermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. Annali di chimica e di farmacologia. Nr. 4. 1886. Milano.
148. Boletin de la academia nacional de ciencias en Córdoba (República Argentina) Tomo VIII Entrega 3ª y 4ª. Buenos-Aires.
1871. Cleve, P. T. Carl Wilhelm Scheele ett minnesblad på hundrade årsdagen af hans död. Köping (1886).
1872. Gibbs, Wolcott. Researches on the complex inorganic acids.

Der Vorsitzende begrüsst schliesslich die ordentlichen Mitglieder der Gesellschaft, Hrn. Dr. Peter Claësson aus Lund in Schweden und Hrn. Eduard Thomas aus London, welche der Sitzung beiwohnen.

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

Mittheilungen.

277. H. Landolt: Ueber die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure.

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Februar vom Verfasser.)

1. Wird zu wässeriger schwefliger Säure Jodsäurelösung im Ueberschuss gesetzt, so findet bekanntlich Abscheidung von Jod statt. Die Reaction erfolgt sofort, wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind; nimmt man dieselben aber verdünnt, so tritt die frappante Erscheinung auf, dass die mit etwas Stärke versetzte Mischung sich anfangs vollständig klar erhält und erst nach Verfluss einer gewissen Zeit, welche einige Secunden bis Minuten betragen kann, plötzlich tief bläut. Unter Anwendung gleicher Mengen der beiden Lösungen und Innehaltung der nämlichen Temperatur ist die Zeitdauer von dem Momente des Mischens bis zum Eintritt der Blaufärbung vollständig constant, und es kann dieselbe leicht mittelst der Uhr bestimmt werden.

Wie vorläufige Versuche ergaben, hängt der Zeitpunkt des Beginnes der Jodabscheidung von folgenden Umständen ab:

1. Von dem gegenseitigen Gewichtsverhältnisse der zwei Substanzen. Bei Gleichhaltung der Wassermenge trit' die Bläuung um so rascher ein, je mehr man die Quantität der Jodsäure gegenüber der schwefligen Säure vergrössert.

2. Bei gleichbleibenden Verhältnissen zwischen Jodsäure und schwefliger Säure von der Wassermenge, bezw. der Concentration der Mischung. Je kleiner die letztere ist, desto mehr verlangsamt sich der Eintritt der Reaction.

3. Von der Temperatur, deren Steigerung den Vorgang beschleunigt.

In Anbetracht der Sicherheit, mit welcher der zeitliche Verlauf der Reaction bestimmt werden kann, sowie der leichten Verfolgbarkeit der sie variirenden Einflüsse erschien dieselbe zum Studium der chemischen Massenwirkung geeignet, und ich habe daher deren nähere Untersuchung in Arbeit genommen.

Prüfung der Reaction zwischen HJO_3 und SO_2.

2. Was zunächst die zwischen den beiden Substanzen vor sich gehende Reaction betrifft, welche wie es scheint, bis jetzt noch wenig untersucht worden ist[1]), so kann deren Endresultat je nach dem Mengenverhältnisse verschieden sein. Versetzt man wässerige schweflige Säure mit wenig Jodsäurelösung, so bleibt die Mischung stets klar und enthält dann Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure; bei Anwendung von mehr Jodsäure tritt dagegen Abscheidung von Jod ein. Zur Feststellung der betreffenden Molekularverhältnisse sind folgende Titrirversuche vorgenommen worden, zu welchen Flüssigkeiten von solcher Concentration dienten, dass keine Verzögerung des Processes eintrat.

a) Zu 200 ccm schwefliger Säure, in welchen zufolge Titrirung mit Jod 0.1328 g SO_2 vorhanden waren, wurde Jodsäurelösung, im Liter 2.011 g HJO_3 enthaltend, solange gegeben, bis die mit Stärke versetzte Flüssigkeit endlich dauernde Blaufärbung zeigte. Der Verbrauch betrug: 1) 60.1, 2) 60.6 ccm.

b) Bei Wiederholung des Versuchs unter Zusatz von 500 ccm Wasser zur schwefligen Säure waren: 1) 60.5, 2) 60.2 ccm Jodsäurelösung erforderlich. Die Verdünnung hat also keinen Einfluss.

Das Mittel der verbrauchten Jodsäurelösung beträgt 60.35 ccm und hiernach kommen auf:

	0.1328 g SO_2	0.1214 g HJO_3
oder auf:	1 Mol. SO_2 (63.9)	0.333 Mol. HJO_3 (175.42)
» »	3 » SO_2	0.999 = 1 Mol. HJO_3.

---

[1]) In der Litteratur liess sich nur die von Gay-Lussac herstammende und von Kämmerer (Erdm. Journ. f. pract. Chem. Bd. 83, S. 72 — 1861) bestätigte Angabe auffinden, dass wenn man in wässerige Jodsäurelösung schwefligsaures Gas leitet, Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Jod eintritt, welch' letzteres bei weiterer Einwirkung von schwefliger Säure in Jodwasserstoff übergeht. In den Lehrbüchern findet man hierfür die Gleichungen:

$$5SO_2 + 2HJO_3 + 4H_2O = 5H_2SO_4 + 2J$$
$$2J + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

Bei der ohne Freiwerden von Jod vor sich gehendenden Zersetzung wirken demnach 3 Mol. SO_2 auf 1 Mol. HJO_3, und man hat:

$$3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ.$$ [1])

Sowie man dagegen mehr als 1 Mol. HJO_3 auf 3 Mol. SO_2 anwendet, tritt Jodabscheidung ein, und zwar wird diese erfolgen durch Einwirkung der entstandenen Jodwasserstoffsäure auf die überschüssige Jodsäure nach der bekannten Gleichung:

$$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 6J.$$

3. Vorgänge in verdünnten Flüssigkeiten. Die erwähnte Erscheinung des anfänglichen Klarbleibens und sodann plötzlichen Färbens der Mischungen zeigt sich, wenn in denselben auf 3 Mol. SO_2 mehr als 1 Mol. HJO_3 vorkommt, und ferner die Verdünnung derartig ist, dass die Menge der angewandten SO_2 in 1 Lit. Mischung etwa 0.12 bis 0.35 g beträgt. Es entsteht nun die Frage, was vor sich geht, wenn die Flüssigkeit noch in dem Zustande vollständiger Klarheit befindlich ist? Dass die beiden Körper nicht erst eine Zeit lang unthätig zusammenbleiben und dann mit einem Male unter Jodabscheidung aufeinander reagiren, geht aus der Thatsache hervor, dass schon bald nach stattgefundenem Mischen sich erhebliche Mengen von Jodwasserstoff in der noch farblosen Flüssigkeit nachweisen lassen. Versetzt man dieselbe mit Ammoniak im Ueberschuss und sodann mit Silbernitrat, so entsteht eine starke Trübung von Jodsilber, während das gleichzeitig gebildete jodsaure und schwefligsaure Silber in dem Ammoniak gelöst bleiben. Ferner ist mittelst Chlorbaryum eine Vermehrung des Gehaltes an Schwefelsäure erkennbar. Es beginnen also sofort Reactionen, und zwar ist für dieselben folgender Verlauf denkbar:

Bei ursprünglichem Vorhandensein von $3SO_2 + nHJO_3$ tritt zunächst die Zersetzung:

I. $$3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$$

ein und sodann der Vorgang:

II. $$5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 6J.$$

Das hierdurch gebildete Jod kann aber nicht erscheinen, wenn in der Flüssigkeit noch freie schweflige Säure enthalten ist, indem sogleich der Process:

III. $$2J + SO_2 + H_2O = SO_3 + 2HJ$$

stattfindet. Diese drei Reactionen werden sich so lange wiederholen, bis durch I und III die schweflige Säure vollständig oxydirt ist,

---

[1]) Der Einfachheit wegen setze ich in den Gleichungen SO_2 und SO_3 statt H_2SO_3 und H_2SO_4.

worauf schliesslich Zersetzung II überwiegt und freies Jod auftritt. Das Erscheinen der Blaufärbung in der mit Stärke versetzten Flüssigkeit wird also den Zeitpunkt anzeigen, bei welchem die schweflige Säure gerade verschwindet. Ist dies geschehen, so kann die Reaction II noch weiter gehen, was auch bei stark verdünnten Lösungen durch ein allmäliges Tieferwerden der Bläuung sich bemerkbar macht, und bei endlichem Stillstand der Vorgänge ist die Jodwasserstoffsäure ebenfalls verschwunden; man hat dann in der Flüssigkeit blos noch freies Jod nebst der überschüssigen Jodsäure und entstandenen Schwefelsäure.

Welche von den genannten Umsetzungen den langsamen Verlauf der ganzen Reaction bedingt, dürfte schwer mit völliger Bestimmtheit zu entscheiden sein. Was zunächst die Processe II und III betrifft, so ist von diesen bekannt, dass sie auch bei grossen Verdünnungen sofort eintreten. Dennoch habe ich es für nöthig gehalten, zu untersuchen, ob nicht bei Gegenwart sehr erheblicher Wassermengen sich eine Verzögerung derselben bemerklich macht. Zu diesem Behufe wurden folgende Versuche angestellt:

a) Zur Prüfung der Geschwindigkeit des Vorganges:

$$\text{III.}\quad 2J + SO_2 + H_2O = SO_3 + 2HJ$$

versetzte man verdünnte Jod-Jodkaliumlösung, welche durch Zusatz von Stärke blau gefärbt worden war, in einem weiten Gefässe plötzlich mit soviel verdünnter schwefliger Säure, dass etwas mehr als 1 Mol. SO_2 auf 2 At. Jod kamen und also Entfärbung der Flüssigkeit eintreten musste. Bei Herstellung der drei folgenden Mischungen zeigte sich, dass jedesmal im Momente des Zusammengiessens das freie Jod augenblicklich verschwand.

Mischung	1	2	3
SO_2	0.01168 g	0.01168 g	0.00584 g
J	0.04457 »	0.04457 »	0.02229 »
Wasser	535 »	1035 »	2023 »
Theile Wasser auf 1 Theil SO_2	45800	88600	346200

Bei den Beobachtungen über die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure waren in den hergestellten Mischungen etwa 2800—8400 Th. Wasser auf 1 Th. SO_2 zugegen, in den obigen drei Fällen hatten also sehr viel grössere Verdünnungen Anwendung gefunden.

b) Um zu untersuchen, ob die Reaction:

$$\text{II.}\quad 5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 6J$$

in stark verdünnten Flüssigkeiten eine Verzögerung erleidet, wurden titrirte Lösungen von Jodkalium (mit Schwefelsäure versetzt) und Jodsäure in Verhältnissen, welche der obigen Gleichung entsprechen, abgemessen, mit verschiedenen Wassermengen nebst Stärkelösung verdünnt und nach Ertheilung der Temperatur 20° zusammen gegossen. Die hergestellten Mischungen enthielten:

Mischung	1	2	3
HJO_3	0.02008 g	0.02008 g	0.00401 g
HJ	0.07299 »	0.07299 »	0.01460 »
Wasser	411 »	1040 »	1024 »
Theile Wasser auf 1 Theil HJO_3	20480	51800	255000

Die Mischungen 1 und 2 färbten sich momentan blau, dagegen blieb Mischung 3 anfangs klar und erst nach Verfluss von etwa 19 Secunden begann Bläuung, die nach und nach stärker wurde. — Die Flüssigkeiten, welche bei den Zeitbestimmungen des Processes zwischen Jodsäure und schwefliger Säure in Anwendung kamen, enthielten auf 1 Th. HJO_3 600—5100 Th. Wasser, waren also bedeutend concentrirter als die obigen.

Da nach den beiden vorstehenden Versuchsreihen die Reactionen II und III, namentlich die letztere, auch in sehr verdünnten Flüssigkeiten rasch eintreten, so folgt daraus, dass die Ursache der verzögerten Jodabscheidung, welche sich beim Zusammenbringen von Jodsäure mit schwefliger Säure zeigt, wohl in dem primären Vorgang:

$$\text{I.}\quad 3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$$

liegen muss, dessen Geschwindigkeit für sich allein nicht bestimmbar ist. Geht derselbe langsam vor sich, so ist es nach der obigen Beobachtung b. 3 ferner möglich, dass in Folge der nach und nach entstehenden sehr kleinen Mengen Jodwasserstoffsäure auch eine Verzögerung der Reaction II stattfindet. Es würde also die Reduction der Jodsäure durch die schweflige Säure sowie vielleicht in zweiter Linie durch die Jodwasserstoffsäure derjenige Vorgang sein, welcher eine messbare Zeit in Anspruch nimmt.

4. Wie oben erwähnt, ist in der noch farblosen Mischung von Jodsäure und schwefliger Säure das Vorhandensein entstandener Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure erkennbar; es lässt sich aber weiter nachweisen, dass die Mengen dieser beiden Körper beim Stehen der Flüssigkeit fortwährend zunehmen. Giesst man schweflige Säure und

Jodsäurelösung von solchen Concentrationen zusammen, dass z. B. 721.5 ccm der Mischung 0.1265 g SO_2 und 0.2431 g HJO_3 enthalten, so bleibt bei der Temperatur 20° die Flüssigkeit 70 Secunden lang klar. Wird während dieser Zeit Ammoniak im Ueberschuss hinzugesetzt, so erfolgt Stillstand der Reactionen, indem schwefligsaures und jodsaures Ammonium nicht aufeinander einwirken, und man kann nachher, wie bereits § 3 bemerkt, mittelst Silbernitrat die vorhandene Jodwasserstoffsäure für sich allein ausfällen. Indem man jene Mischung 3 mal herstellte, wurde dieselbe im ersten Falle nach Ablauf von 20, im zweiten nach 40 und im dritten nach 60 Secunden auf die obige Weise behandelt, und die Menge des erhaltenen Jodsilbers bestimmt. Die angewandte Quantität SO_2 = 0.1265 g musste bei vollständiger Vollendung der Reaction $3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$ 0.1158 g Jodsäure zerlegen, und im Ganzen die Bildung von 0.0842 g Jodwasserstoff veranlassen. Die drei Versuche gaben folgende Resultate:

Fällung nach:	20 Sec.	40 Sec.	60 Sec.
Erhaltenes Jodsilber	0.0264 g	0.0654 g	0.1145 g
Entsprechend Jodwasserstoff . .	0.0144 »	0.0356 »	0.0624 »
Procente der ganzen entstehbaren Menge HJ (0.0842) bezw. Procente oxydirter SO_2	17.1	42.3	74.1

Es findet also eine rasche Zunahme der Jodwasserstoffsäure und zwar, wie es scheint, in beschleunigtem Maasse statt.

Eine weitere Ausdehnung der obigen Versuche hätte zur Kenntniss des mit der Zeit fortschreitenden Ganges der Zersetzung geführt, allein es liess sich dieselbe aus mehrfachen Gründen nicht ermöglichen und zwar weil: 1) in Folge der geringen Concentration der Flüssigkeiten die erhaltenen Jodsilbermengen namentlich im Anfange des Processes sehr klein und daher nicht hinreichend genau bestimmbar sind, 2) bei dem verhältnissmässig raschen Verlauf der Reaction die verschiedenen Zeitmomente der Unterbrechung sich nicht ganz sicher fassen lassen, und 3) das Erzeugen einer längeren Dauer des Processes mittelst Anwendung grosser Verdünnungen leicht Fehler in Folge theilweiser Oxydation der schwefligen Säure durch die Luft hervorrufen kann. — In Folge dieser Umstände habe ich mich auf die Festhaltung eines einzigen Zeitpunktes beschränken müssen, nämlich wie früher bemerkt desjenigen, bei welchem in einer gegebenen Mischung von schwefliger Säure und Jodsäure die erstere gerade vollständig

verschwunden ist; es liess sich daher nur die Abhängigkeit der ganzen Reactionsdauer von einem ursprünglich angewandten Mengenverhältniss der Körper ermitteln. Hierdurch unterscheidet sich die vorliegende Arbeit von den zahlreichen Untersuchungen über die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge, welche bis dahin von Berthelot und Péan de Saint Gilles, Ostwald, van't Hoff, Hood, Urech, Reicher u. A. ausgeführt worden sind und bei denen stets die mit der Zeit zunehmende Grösse der Umwandlung anfänglich gegebener Substanzmengen verfolgt wurde.

Ausführung der Zeitbestimmungsversuche.

5. Die Genauigkeit, mit welcher die Zeitdauer der Reaction sich bestimmen lässt, machte es erforderlich, auf alle in Betracht kommenden Operationen, wie namentlich die exacte Herstellung der Mischungsverhältnisse, möglichste Sorgfalt zu legen. Hierüber ist Folgendes zu bemerken:

Angewandte Materialien.

a) Jodsäure. Die von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogene Substanz erwies sich als vollkommen salpetersäurefrei und hinterliess beim Erhitzen im Porzellantiegel blos 0.03—0.05 pCt. Rückstand. Ein besonderes Augenmerk war auf den Gehalt der entwässerten Präparate an Jodsäureanhydrid zu richten, indem es sich gezeigt hatte, dass, wenn dieselben im gepulverten Zustande unter dem Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt werden, bereits theilweise Bildung dieser Verbindung eintreten kann, sowie dass Erwärmen im Dampftrockenschrank ganz vermieden werden muss. Zur Prüfung des angewandten Materials dienten: 1) Titrirungen nach der von Hrn. Rammelsberg [1]) angegebenen jodometrischen Methode, 2) nach folgendem Verfahren ausgeführte Analysen: In eine Glasröhre von ungefähr 200 mm Länge und 5 mm Weite, welche an einem Ende zugeschmolzen ist, wird zunächst die Probe Jodsäure und sodann eine mindestens 80 mm lange Schicht schwammförmigen Silbers, wie man es durch Erhitzen von Silberoxyd erhält, eingewogen. Indem man nun zuerst die Metallschicht mittelst eines Bunsen'schen Brenners stark erhitzt und hierauf die Jodsäure bis zur Zersetzung vorsichtig erwärmt, tritt das frei gewordene Jod vollständig mit dem zunächst gelegenen Silber in Verbindung. Um kleine Mengen von Wasser, welche nach der Zersetzung noch in der Röhre befindlich sein können, zu entfernen, wird dieselbe mit einer Luftpumpe verbunden, erwärmt und einige Male trockne Luft eingelassen. Aus der Gewichtszunahme des Silbers ergiebt sich

[1]) Pogg. Ann. Bd. 135, S. 493 (1868).

die Quantität HJO_3. Mittelst dieser Methode, welche sich rasch ausführen lässt, sind nachstehende Versuche angestellt worden:

	1		2
	Lufttrockene Substanz		Substanz 1 Tag unter dem Exsiccator
	I	II	
Gewicht der Röhre	10.4412 g	10.4460 g	9.4232 g
Mit Jodsäure	10.8792 »	10.8736 »	9.8917 »
Mit Silber	13.0989 »	13.0390 »	12.3979 »
Nach dem Erhitzen	12.9751 »	12.9175 »	12.2672 »
Jodsäure angewandt	0.4380 g	0.4276 g	0.4685 g
HJO_3 gefunden	0.4356 »	0.4243 »	0.4683 »
	= 99.45 pCt.	= 99.24 pCt.	= 99.97 pCt.

	3		4	5
	Substanz 3 Tage unter dem Exsiccator		Substanz 4 Wochen unter dem Exsiccator	Substanz im Dampftrockenschrank erwärmt
	I	II		
Gewicht der Röhre .	10.9540 g	12.0625 g	12.3313 g	12.1613 g
Mit Jodsäure . . .	11.2759 »	12.5347 »	12.7159 »	12.7471 »
Mit Silber	14.1459 »	15.4352 »	15.3743 »	15.6744 »
Nach dem Erhitzen .	14.0563 »	15.3065 g	15.2711 »	15.5697 »
Jodsäure angewandt .	0.3219 g	0.4722 g	0.3846 g	0.5858 g
HJO_3 gefunden . .	0.3220 »	0.4762 »	0.3901 »	0.6669 »
	= 100.04 pCt.	= 100.84 pCt.	= 101.43 pCt.	= 113.85 pCt.
Bestimmungen durch Titrirung	100.40 pCt.		102.26 pCt. 103.96 »	

Die Präparate 4 und 5 mussten, da sie ein zu hohes Resultat gaben, bereits Jodsäureanhydrid enthalten. In der Folge wurde stets Substanz benutzt, welche 1—2 Tage im Exsiccator über Schwefelsäure gestanden hatte.

Die zu den Versuchen hergestellten Jodsäurelösungen enthielten 1—6 g im Liter.

b) Schweflige Säure. Concentrirte Säure wurde mit soviel Wasser verdünnt, dass der Gehalt in 100 ccm 0.05—0.08 g SO_2 betrug. Zur Aufbewahrung diente eine 10 Liter haltende Flasche, welche auf hohem Stativ befindlich, durch einen Heber mit einer tiefer stehenden Hahnpipette communicirte, und zwar mittelst eines oberhalb des Abflusshahnes der letztern angebrachten seitlichen Röhre, die ebenfalls mit Hahn versehen war. Die Pipette liess innerhalb zwei Marken bei der Temperatur 20° 200,12 ccm ausfliessen. Um die schweflige Säure vor Oxydation zu schützen, ging durch den auf dem Halse der Vorrathsflasche befindlichen Kautschukstopfen nach einer Röhre, die zu zwei mit Lösung von Pyrogallussäure in Kalilauge gefüllten Woulfe'schen Flaschen führte, durch welche die Luft streichen musste. Durch eine dritte Oeffnung des Stopfens tauchte ein Thermometer in die schweflige Säure. Die Gehaltsbestimmung geschah unter Anwendung von Jodlösungen mit 2—8 mg Jod im Liter. Da es sich herausstellte, dass deren Titer sogar in dem Zeitraume von 24 Stunden abnahm, so wurde die Lösung jeden Tag neu bereitet. Zu den Titrirungen dienten 90 cm lange Büretten, welche in zehntel Cubikcentimeter getheilt waren und hundertstel mittelst eines Fernrohres ablesen liessen. Zur Füllung derselben war über dem Abflusshahne eine seitliche, ebenfalls mit Hahn versehene Röhre angeschmolzen, deren Verlängerung in die Flasche mit Jodlösung tauchte; die letztere wurde durch eine am oberen Ende der Bürette angebrachte lange Kautschukröhre aufgesogen.

Das zur Verdünnung der Reactionsflüssigkeiten dienende Wasser war in einer ganz gleich wie für die schweflige Säure eingerichteten Flasche enthalten, welche mit zwei Pipetten in Verbindung stand.

Sämmtliche Messgeräthschaften wurden vor Beginn der Untersuchung sorgfältig calibrirt, und zu denselben Correctionstabellen berechnet, welche den Inhalt bei verschiedenen Temperaturen angaben.

6. Die Bestimmungen der Reactionsdauer einer verlangten Mischung von schwefliger Säure und Jodsäure bei der für alle Versuche innegehaltenen Temperatur 20° sind in folgender Weise ausgeführt worden: Nachdem man sämmtliche Flüssigkeiten sowie die Zimmerluft nahezu auf jene Temperatur gebracht hatte, wurde zunächst der Gehalt der schwefligen Säure durch mehrfache Titrirung ermittelt, sodann die Menge Jodsäurelösung und Wasser berechnet, welche anzuwenden waren, und diese Flüssigkeiten abgemessen bezw. abgewogen. Das betreffende Volum schwefliger Säure liess man in ein weites Becherglas fliessen, die Jodsäurelösung in ein engeres, dessen innere Wandung mit einer dünnen Schicht Paraffin[1]) überzogen worden war,

[1]) Das Paraffin ist zuerst von Scheibler zur Vermeidung des Anhaftens wässeriger Flüssigkeiten in Büretten vorgeschlagen worden. Siehe Tagoblatt der Naturforscher-Versammlung zu Königsberg i. Pr. im Jahre 1860. S. 44.

welche nachher ein vollständiges Ausgiessen ohne Hängenbleiben von Tropfen ermöglichte. Die zuzufügende Wassermenge, von welcher ein Theil (10 ccm) durch verdünnte Stärkelösung ersetzt wurde, vertheilte man in die beiden Gläser, so dass dieselben ungefähr gleiche Volume Flüssigkeit enthielten; die Stärke befand sich stets bei der schwefligen Säure, da dieselbe leicht Anhaften der Flüssigkeit an der Paraffinschicht des anderen Gefäfses bewirkt. Sodann senkte man in jedes Glas ein Thermometer, und nachdem die Temperaturen genau auf 20^0 gebracht worden waren, was sich rasch durch Erwärmen mittelst der Hände oder einer kleinen Gasflamme bewerkstelligen liess, wurde plötzlich mit der rechten Hand die Jodsäurelösung in die schweflige Säure gegossen und mit der linken in demselben Momente durch Drücken an einem elektrischen Taster die Zeit markirt. Die zweite Zeitbestimmung geschah beim Eintritt der Blaufärbung. — Unter der Voraussetzung, dass der Titer der schwefligen Säure sich einige Stunden unverändert erhalte, wurde sodann die nämliche Mischung aufs Neue bereitet und der Versuch mehrmals wiederholt. Das Volum der hergestellten Mischungen schwankte gewöhnlich zwischen 400 und 700 ccm.

Zu den Zeitmessungen benutzte ich eine mit elektrischem Federcontact versehene Secundenpendeluhr von F. L. Löbner in Berlin, welche mit einem elektrischen Chronographen in Verbindung stand. Der letztere, nach Art eines Morse'schen Telegraphenapparates eingerichtet, stammte aus der Werkstatt von R. Fuess in Berlin[1]); seine Regulirung war so gestellt, dass die Secundenpunkte auf dem Papierstreifen eine Länge von ca. 10 mm hatten und demnach Hundertstel Secunden abgelesen werden konnten. Zur sicheren Auffindung der letzteren diente eine verschiebbare Maassstabvorrichtung, die ich Hrn. G. Hansemann hierselbst verdanke. Von dem Chronographen ging eine Drahtleitung zu dem oben erwähnten elektrischen Taster.

7. Was die Fehlerquellen betrifft, welche bei den Versuchen auftreten können, so sind diese folgende:

1) Ungenauigkeit in der Zusammensetzung der Mischung. Diese wird in erster Linie verursacht durch den Fehler bei der Titrirung der schwefligen Säure, welcher sich auf die Berechnung der Mengen Jodsäurelösung und Wasser fortpflanzt; in zweiter durch die sonstigen Wägungs- und Messungsfehler.

2) Verminderung des Gehaltes der schwefligen Säure durch Oxydation. Eine solche ist namentlich zu befürchten bei dem plötzlichen

[1]) Die Beschreibung des Fuess'schen Chronographen findet sich in dem »Bericht über die wissenschaftlichen Instrumente auf der Berliner Gewerbeausstellung im Jahre 1879«. S. 35.

Eingiessen der Jodsäurelösung, wobei viele Luftblasen in der Flüssigkeit emporsteigen. Dass hierbei in der That eine Wirkung stattfindet, zeigen nachstehende Versuche, bei welchen man zu schwefliger Säure, welche in einem weiten Becherglase befindlich war, verschiedene Wassermengen [1]) rasch zuschüttete und dann mit Jodlösung (Titer 2.0962 g *J* im Liter) titrirte.

I. 200 ccm schweflige Säure ohne Wasserzusatz gebrauchten:

a) 93.21 ccm Jodlösung = 0.04933 *g* SO_2
b) 93.08 » » = 0.04927 *g* SO_2
Mittel: 0.04930 *g* SO_2 = 100 gesetzt.

II. Nach dem Eingiessen von 400 ccm Wasser:

a) 92.21 ccm Jodlösung = 0.04880 *g* SO_2
b) 92.37 » » = 0.04889 *g* SO_2
Mittel: 0.04885 *g* SO_2 = 99.09

III. Nach dem Eingiessen von 600 ccm Wasser:

a) 91.85 ccm Jodlösung = 0.04861 *g* SO_2
b) 91.78 » » = 0.04858 *g* SO_2
Mittel: 0.04860 *g* SO_2 = 98.58

Um den durch die Oxydation entstehenden Fehler zu vermeiden, habe ich bei manchen Versuchen die Oberfläche der im Becherglase befindlichen schwefligen Säure mit einer Schicht Petroleum bedeckt, wodurch die Bildung von Luftblasen beim Zuschütten der anderen Flüssigkeit bedeutend vermindert wird. Indessen ergaben sich hierbei keine anderen Reactionszeiten als ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel.

3) Zeitverlust beim Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten, bis gleichförmige Mischung erfolgt ist. Das zur möglichsten Verminderung dieses Fehlers angewandte Verfahren bestand darin, dass man zur Aufnahme der schwefligen Säure weite Bechergläser von 10 bis 11 cm Durchmesser anwandte, in welchen die Flüssigkeitsschicht nur eine Höhe von etwa 3 cm einnahm, und die Jodsäurelösung, deren Volum ungefähr ebenso viel betrug, in einem Guss hinzufügte. Wie besondere Versuche zeigten, trat beim Einschütten einer gefärbten Flüssigkeit in reines Wasser unter Benutzung der gleichen Gefässe und Volume sofort ganz gleichmässige Färbung der Mischung ein.

4) Ein persönlicher Fehler beim Signalgeben kommt endlich noch hinzu, wenn die Versuche von verschiedenen Beobachtern vorgenommen werden.

---

[1]) Vorher ausgekocht.

Die Ausführung der Versuche hat gezeigt, dass wenn eine gegebene Mischung mehrmals mit Hülfe der nämlichen Lösungen hergestellt wird, bei den Zeitbestimmungen eine überraschende Genauigkeit möglich ist, indem die Differenzen häufig nur wenige Hundertstel Secunden betragen. Selbstverständlich gehört hierzu grosse Sorgfalt in der Ausführung aller Operationen, namentlich ein stets gleich rasches Zusammengiessen der beiden Flüssigkeiten, und ferner eine günstige Disposition des Beobachters, welche nicht an allen Tagen dieselbe ist. Wiederholt man dagegen die Versuche unter Anwendung anderer Lösungen, so kann die Zusammensetzung der Mischung von der früheren etwas abweichen und die verschiedenen Reihen zeigen dann untereinander Differenzen von mehreren Zehntel Secunden. Aus dem nachfolgenden Beobachtungsmaterial (besonders der Reihe I. 1.) ergiebt sich, dass wenn die oben genannten 4 Fehlerquellen sämmtlich in Wirkung treten, der mittlere Fehler des Resultates ± 0.2 bis 0.7 Secunden oder durchschnittlich 0.47 pCt. beträgt.

Die angeführte Genauigkeit der Versuche ist möglich, wenn die Mischungen eine Reactionsdauer besitzen, welche nicht mehr als 60 bis 70 Secunden beträgt. Geht man zu Concentrationen mit langsamerem Verlauf über, so zeigt sich die Erscheinung, dass die Blaufärbung nicht mehr plötzlich, sondern allmälig erfolgt, und in diesem Falle treten Unsicherheiten in der Zeitbestimmung auf. Wieweit Versuche mit einer Wirkungsdauer von mehreren Minuten noch der Berechnung unterwerfbar sind, findet sich später § 18 erörtert.

8. Angabe der Mischungsverhältnisse. Bei Vornahme der Untersuchung war die Zusammensetzung der verschiedenen Mischungen so gewählt worden, dass man gemäss der Zersetzungsgleichung: $3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 = HJ$ die Menge der Jodsäure sowie auch des Wassers[1]) stets auf 3 Mol. SO_2 bezog und sie in einfachen molekularen Verhältnissen wachsen liess. Hierzu war es nöthig gewesen, bei der Herstellung der Mischungen die Gewichte der angewandten Flüssigkeiten in Betracht zu ziehen, was durch Wägung des Inhaltes der Messgefässe geschehen ist. In den nachfolgenden Versuchsreihen führe ich die Molekularverhältnisse:

$$3SO_2 : nHJO_3 : mH_2O,$$

welche den einzelnen Mischungen zu Grunde gelegt worden waren,

[1]) Hierzu war ich beim Beginn der Untersuchung durch die einfachen Beziehungen veranlasst worden, welche sich bei meinen früheren Versuchen über die Abhängigkeit der Existenzdauer der unterschwefligen Säure wie der in der Lösung enthaltenen Gewichtsmenge Wasser (diese Berichte XVI, 2958) ergeben hatten.

sämmtlich an, obgleich sie zu den weiteren Rechnungen keine Verwendung mehr finden.

Zur Berechnung der Versuche erschien es aber zweckmässiger, die Zusammensetzungen der Mischungen nach Concentrationen anzugeben und unter diesen, wie es auch schon bei anderen Untersuchungen vorliegender Art geschehen ist, die in der Volumeinheit Mischung enthaltene Anzahl Molekulargewichte der activen Stoffe zu verstehen. Hierbei wurde der Cubikmeter und das Gramm, bezw. Liter und Milligramm, zu Grunde gelegt, wodurch bequeme Zahlen erhalten werden, welche für schweflige Säure zwischen 1.855 und 5.561, für Jodsäure zwischen 1.113 und 9.448 liegen [1]). Die Berechnung der Concentrationen liess sich auf Grund des nach Gewicht und Volum bekannten Inhaltes der Messgefässe ausführen; will man dieselben aus den in den nachfolgenden Beobachtungsreihen angegebenen Gewichtsmengen ableiten, so kann dies mit hinreichender Genauigkeit unter der Annahme geschehen, dass 1 g Mischung 1 ccm entspricht, da sämmtliche der angewandten Flüssigkeiten sich in sehr verdünntem Zustande befanden [2]).

In der Folge bedeutet C_s die Concentration der schwefligen Säure, C_J diejenige der Jodsäure, und es geben die betreffenden Zahlen die in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte dieser Substanzen an, welche in 1 Cub.-Meter Flüssigkeitsmischung enthalten sind.

9. Vor Beginn der Untersuchung war noch die Prüfung vorzunehmen, ob nicht Verschiedenheiten im Volum einer gegebenen Mischung auf die Reactionsdauer von nachweisbarem Einflusse sein können. Zu diesem Zwecke wurden folgende, die Concentrationen $C_s = 3.708$ und $C_J = 1.855$ besitzende Mischungen in Mengen, welche im Verhältnisse von 1 : 2 : 3 standen, dargestellt.

	Angewandte Mengen			Beobachtete Zeitdauer bei 20°
	SO_2	HJO_3	H_2O	
I.	0.12944	0.17767	545.71 g	58.26 Sec.
II.	0.25888	0.35534	1091.42 »	58.21 »
III.	0.38832	0.53301	1637.13 »	58.31 »

[1]) Van't Hoff (Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884) nimmt als Concentration die in Kilogrammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte Substanz, welche in 1 cbm Flüssigkeit enthalten ist.

[2]) Der Gehalt an SO_2 in den hergestellten Gemengen schwankte zwischen 0.012 und 0.024 pCt., derjenige der HJO_3 zwischen 0.017 und 0.166 pCt. Selbst in dem letzteren extremen Falle besass die Flüssigkeit, wie ein Versuch zeigte, ein spec. Gewicht von nur 1.0012. Die Fehler, welche durch die Ver-

Wie ersichtlich, ist die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaction verläuft, von dem Volum der Mischungen ganz unabhängig.

Einige weitere Versuche haben gezeigt, dass es auch ganz gleichgültig ist, ob man die Jodsäure in die schweflige Säure giesst oder umgekehrt verfährt. Ferner ist Umrühren oder Schütteln der Mischung von gar keinem Einfluss.

Dagegen muss selbstverständlich die Temperatur (20°) der Flüssigkeit unverändert bleiben, was sich auf die Dauer von einigen Minuten leicht erreichen lässt, wenn das Beobachtungszimmer vorher auf den gleichen Wärmegrad gebracht wird. Die Temperaturerhöhung, welche in Folge der chemischen Reaction eintritt, ist wegen der grossen Verdünnung der Mischungen kaum merkbar, sie beträgt etwa 0.1°.

Beobachtungsmaterial.

10. Die ausgeführten Versuchsreihen trennen sich in zwei Abtheilungen: 1) solche, bei welchen C_s constant gehalten und C_J wachsen gelassen wurde, 2) solche mit constantem Verhältnisse zwischen C_s und C_J, aber allmäliger Zunahme beider Concentrationen.

Zur möglichst sicheren Ermittelung der Reactionszeiten sind viele Mischungen mehrmals unter Anwendung verschiedener Lösungen von schwefliger Säure und Jodsäure hergestellt worden, ferner wurde stets jeder Versuch mit Hülfe der nämlichen Flüssigkeiten einigemale wiederholt. An der Ausführung der Arbeit betheiligten sich zwei Beobachter und zwar hatte ich das Glück, in Hrn. Dr. Antrick einen Assistenten zu finden, welcher mit Sorgfalt und Geschicklichkeit einen grossen Theil der Untersuchung erledigte. Die von demselben vorgenommenen Bestimmungen sind in der Folge mit (A), die meinigen mit (L) bezeichnet. Ich ergreife diese Gelegenheit, Hrn. Dr. Antrick für seine Beihülfe meinen besten Dank auszusprechen.

Das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial habe ich für nöthig erachtet in solcher Form mitzutheilen, dass ein Urtheil über die erreichte Genauigkeit in den Zeitbestimmungen möglich wird[1]).

---

nachlässigung der specifischen Gewichte entstehen, betragen bei den Mischungen mit den höchsten Gehalten an Jodsäure bis zu zwei Einheiten in der dritten Decimalstelle der Concentration. Auf die spätere Berechnung der Formeln ist dies von gar keinem Einfluss, da die entsprechenden Reactionszeiten sehr klein sind.

[1]) Die bereits früher in den Sitzungsberichten der Akad. d. Wissensch. zu Berlin (Jahrg. 1885, S. 249 u. 1886, S. 193) erschienenen Mittheilungen über diese Arbeit enthalten wenigstens in Bezug auf die Versuchsreihen der ersten Abtheilung das Beobachtungsmaterial in vollem Detail.

Erste Abtheilung.

Bestimmung des Einflusses zunehmender Jodsäuremengen bei constanter Concentration der schwefligen Säure und der constanten Temperatur 20°.

Erste Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure: $C_s = 2.781$.

Mischung No. 1. $C_J = 2.226$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 2.4\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Herstellung 1. (L.)

Angewandt: 0.0969 *g* SO_2 + 0.2128 *g* HJO_3 + 544.6 *g* H_2O.

Beob. Zeit: 55.23 — 55.16 — 54.40 — 54.34.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt: 0.1121 *g* SO_2 + 0.2462 *g* HJO_3 + 630.2 *g* H_2O.

Beob. Zeit: 56.54 — 56.44.

Herstellung 3. (A.)

Angewandt: 0.1157 *g* SO_2 + 0.2542 *g* HJO_3 + 650.6 *g* H_2O.

Beob. Zeit: 57.22 — 57.35 — 57.12.

Mittel aller Bestimmungen: 55.98 Sec.

Mischung No. 2. $C_J = 2.504$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 2.7\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Herstellung 1. (L.)

Angewandt: 0.0996 *g* SO_2 + 0.2460 *g* HJO_3 + 559.7 *g* H_2O.

Beob. Zeit: 44.60 — 44.60 — 44.65 — 44.53 — 44.75 — 44.53 — 44.75.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt: 0.1081 *g* SO_2 + 0.2670 *g* HJO_3 + 607.6 *g* H_2O.

Beob. Zeit: 45.59 — 45.52.

Herstellung 3. (A.)

Angewandt: 0.0999 *g* SO_2 + 0.2468 *g* HJO_3 + 561.5 *g* H_2O.

Beob. Zeit: 46.91 — 47.23 — 47.14.

Mittel aller Bestimmungen: 45.40 Sec.

Mischung No. 3. $C_J = 2.782$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Herstellung 1. (L.)

Angewandt: 0.1104 *g* SO_2 + 0.3030 *g* HJO_3 + 620.5 *g* H_2O.

Beob. Zeit: 38.04 — 37.70 — 37.95 — 37.90.

Herstellung 2. (L.)

Angewandt: 0.0984 *g* SO_2 + 0.2701 *g* HJO_3 + 553.2 *g* H_2O.

Beob. Zeit: 38.34 — 38.15 — 38.34.

Herstellung 3. (L.)
Angewandt: 0.1311 *g* SO_2 + 0.3598 *g* HJO_3 + 736.7 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 38.84 — 38.83 — 38.39 — 38.49 — 38.49.

Herstellung 4. (A.)
Angewandt: 0.1710 *g* SO_2 + 0.4694 *g* HJO_3 + 961.1 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 37.53 — 37.54 — 37.53.

Herstellung 5. (A.)
Angewandt: 0.1120 *g* SO_2 + 0.3076 *g* HJO_3 + 629.8 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 39.04 — 38.98 — 39.06.

Mittel aller Bestimmungen: 38.28 Sec.

Mischung No. 4. $C_J = 3.060$.

Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 3.3 HJO_3 : 60000 H_2O.
Angewandt: 0.1262 *g* SO_2 + 0.3811 *g* HJO_3 + 709.4 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 32.56 — 32.59 — 32.61 — 32.60. (A.)

Mittel: 32.59 Sec.

Mischung No. 5. $C_J = 3.338$.

Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 3.6 HJO_3 : 60000 H_2O.

Herstellung 1. (L.)
Angewandt: 0.1123 *g* SO_2 + 0.3699 *g* HJO_3 + 631.2 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 28.80 — 28.41 — 28.61 — 28.11 — 28.32.

Herstellung 2. (A.)
Angewandt: 0.1084 *g* SO_2 + 0.3569 *g* HJO_3 + 609.1 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 28.57 — 28.61.

Herstellung 3. (A.)
Angewandt: 0.1720 *g* SO_2 + 0.5665 *g* HJO_3 + 966.6 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 27.92 — 28.11 — 28.15.

Mittel aller Bestimmungen: 28.36 Sec.

Mischung No. 6. $C_J = 3.616$.

Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 3.9 HJO_3 : 60000 H_2O.
Angewandt: 0.1691 *g* SO_2 + 0.6035 *g* HJO_3 + 950.7 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 24.70 — 24.30 — 24.31. (A.)

Mittel: 24.44 Sec.

Mischung No. 7. $C_J = 3.894$.

Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 4.2 HJO_3 : 60000 H_2O.

Herstellung 1. (L.)
Angewandt: 0.0973 *g* SO_2 + 0.3738 *g* HJO_3 + 546.8 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 21.98 — 21.90 — 21.75.

Herstellung 2. (A.)
Angewandt: 0.0998 *g* SO_2 + 0.3837 *g* HJO_3 + 561.2 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 22.67 — 22.63.

Herstellung 3. (A.)
Angewandt: 0.1086 *g* SO_2 + 0.4172 *g* HJO_3 + 610.2 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 22.37 — 22.29 — 22.26.

Mittel aller Bestimmungen: 22.23 Sec.

Mischung No. 8. $C_J = 4.172$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.5\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.
Angewandt: 0.1147 *g* SO_2 + 0.4722 *g* HJO_3 + 644.6 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 19.91 — 20.08 — 20.13. (A.)

Mittel: 20.04 Sec.

Mischung No. 9. $C_J = 4.450$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.8\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Herstellung 1. (L.)
Angewandt: 0.1112 *g* SO_2 + 0.4885 *g* HJO_3 + 625.2 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 17.70 — 17.57 — 17.55.

Herstellung 2. (A.)
Angewandt: 0.1083 *g* SO_2 + 0.4757 *g* HJO_3 + 608.7 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 18.12 — 18.08.

Mittel aller Bestimmungen: 17.80 Sec.

Mischung No. 10. $C_J = 4.728$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 5.1\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.
Angewandt: 0.1145 *g* SO_2 + 0.5344 *g* HJO_3 + 643.7 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 16.23 — 16.15 — 16.10. (A.)

Mittel: 16.16 Sec.

Mischung No. 11. $C_J = 5.006$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 5.4\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.
Angewandt: 0.1059 *g* SO_2 + 0.5231 *g* HJO_3 + 595.0 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 14.73 — 14.66 — 14.62. (A.)

Mittel: 14.67 Sec.

Mischung No. 12. $C_J = 5.562$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 6\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Herstellung 1. (L.)
Angewandt: 0.1112 *g* SO_2 + 0.6106 *g* HJO_3 + 625.2 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 12.18 — 12.14 — 12.11.

Herstellung 2. (A.)
Angewandt: 0.1082 *g* SO_2 + 0.5938 *g* HJO_3 + 608.0 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 12.38 — 12.29 — 12.35.
Mittel aller Bestimmungen: 12.24 Sec.

Mischung No. 13. $C_J = 6.117$.
Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 6.6 HJO_3 : 60000 H_2O.
Angewandt: 0.1097 *g* SO_2 + 0.6624 *g* HJO_3 + 616.5 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 10.53 — 10.47. (A.)
Mittel: 10.50 Sec.

Mischung No. 14. $C_J = 6.673$.
Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 7.2 HJO_3 : 60000 H_2O.
Angewandt: 0.1096 *g* SO_2 + 0.7220 *g* HJO_3 + 616.0 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 9.06 — 9.09. (A.)
Mittel: 9.08 Sec.

Mischung No. 15. $C_J = 6.950$.
Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 7.5 HJO_3 : 60000 H_2O.
Herstellung 1. (L.)
Angewandt: 0.1103 *g* SO_2 + 0.7567 *g* HJO_3 + 619.8 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 8.20 — 8.22 — 8.23.
Herstellung 2. (L.)
Angewandt: 0.1092 *g* SO_2 + 0.7496 *g* HJO_3 + 613.9 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 8.51 — 8.37.
Herstellung 3. (A.)
Angewandt: 0.0867 *g* SO_2 + 0.5950 *g* HJO_3 + 487.3 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 8.48 — 8.43.
Mittel aller Bestimmungen: 8.35 Sec.

Mischung No. 16. $C_J = 7.228$.
Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 7.8 HJO_3 : 60000 H_2O.
Angewandt: 0.1000 *g* SO_2 + 0.7141 *g* HJO_3 + 562.4 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 7.91 — 8.08 — 8.01. (A.)
Mittel: 8.00 Sec.

Mischung No. 17. $C_J = 7.783$.
Molekularverhältniss: 3 SO_2 : 8.4 HJO_3 : 60000 H_2O.
Angewandt: 0.1000 *g* SO_2 + 0.7684 *g* HJO_3 + 561.9 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 7.15 — 7.02 — 7.04 — 7.06. (A.)
Mittel: 7.07 Sec.

Mischung No. 18. $C_J = 8.338$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 9\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Herstellung 1. (L.)

Angewandt: $0.1103\,g\ SO_2 + 0.9081\,g\ HJO_3 + 619.8\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 6.20 — 6.23 — 6.16 — 6.19.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt: $0.0865\,g\ SO_2 + 0.7126\,g\ HJO_3 + 486.4\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 6.21 — 6.23.

Mittel aller Bestimmungen: 6.20 Sec.

Mischung No. 19. $C_J = 8.893$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 9.6\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Angewandt: $0.0994\,g\ SO_2 + 0.8733\,g\ HJO_3 + 558.9\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 5.61 — 5.54 — 5.50. (A.)

Mittel: 5.55 Sec.

Mischung No. 20. $C_J = 9.448$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 10.2\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Angewandt: $0.0988\,g\ SO_2 + 0.9218\,g\ HJO_3 + 555.2\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 5.12 — 5.03. (A.)

Mittel: 5.08 Sec.

Zweite Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure: $C_s = 3.708$.

Mischung No. 1. $C_J = 1.855$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.5\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Herstellung 1. (L.)

Angewandt: $0.1294\,g\ SO_2 + 0.1777\,g\ HJO_3 + 545.7\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 58.26 — 58.21 — 58.31.

Herstellung 2. (A.)

Angewandt: $0.1390\,g\ SO_2 + 0.1908\,g\ HJO_3 + 585.9\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 59.51 — 59.57.

Mittel aller Bestimmungen: 58.77 Sec.

Mischung No. 2. $C_J = 2.226$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.8\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1390\,g\ SO_2 + 0.2289\,g\ HJO_3 + 585.9\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 43.51 — 43.56. (A.)

Mittel: 43.54 Sec.

Mischung No. 3. $C_J = 2.597$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 2.1\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1389\,g$ SO_2 + $0.2668\,g$ HJO_3 + $585.4\,g$ H_2O.
Beob. Zeit: 33.88 — 33.76 — 33.84. (A.)
Mittel: 33.83 Sec.

Mischung No. 4. $C_J = 2.967$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 2.4\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1027\,g$ SO_2 + $0.2255\,g$ HJO_3 + $432.8\,g$ H_2O.
Beob. Zeit: 27.09 — 27.07. (A.)
Mittel: 27.08 Sec.

Mischung No. 5. $C_J = 3.338$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 2.7\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1027\,g$ SO_2 + $0.2536\,g$ HJO_3 + $432.8\,g$ H_2O.
Beob. Zeit: 22.68 — 22.67 — 22.62. (A.)
Mittel: 22.66 Sec.

Mischung No. 6. $C_J = 3.709$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Herstellung 1.
Angewandt: $0.1027\,g$ SO_2 + $0.2821\,g$ HJO_3 + $433.2\,g$ H_2O.
Beob. Zeit: 18.72 — 19.03 — 18.98. (A.)
Herstellung 2.
Angewandt: $0.1413\,g$ SO_2 + $0.3879\,g$ HJO_3 + $595.7\,g$ H_2O.
Beob. Zeit: 19.00 — 18.95 — 19.00. (A.)
Mittel aller Bestimmungen: 18.95 Sec.

Mischung No. 7. $C_J = 4.450$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3.6\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1047\,g$ SO_2 + $0.3449\,g$ HJO_3 + $441.4\,g$ H_2O.
Beob. Zeit: 14.16 — 14.14. (A.)
Mittel: 14.15 Sec.

Mischung No. 8. $C_J = 5.191$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1046\,g$ SO_2 + $0.4022\,g$ HJO_3 + $441.2\,g$ H_2O.
Beob. Zeit: 11.06 — 11.00 — 11.04. (A.)
Mittel: 11.03 Sec.

Mischung No. 9. $C_J = 5.561$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.5\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Herstellung 1.

Angewandt: $0.1415\,g\ SO_2 + 0.5828\,g\ HJO_3 + 596.7\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 9.80 — 9.82. (A.)

Herstellung 2.

Angewandt: $0.1346\,g\ SO_2 + 0.5542\,g\ HJO_3 + 567.4\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 9.85 — 9.82. (A.)

Mittel aller Bestimmungen: 9.82 Sec.

Mischung No. 10. $C_J = 5.932$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.8\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1119\,g\ SO_2 + 0.4915\,g\ HJO_3 + 471.7\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 8.96 — 8.91. (A.)

Mittel: 8.94 Sec.

Mischung No. 11. $C_J = 6.302$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 5.1\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1395\,g\ SO_2 + 0.6512\,g\ HJO_3 + 588.3\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 8.08 — 8.12 — 8.13. (A.)

Mittel: 8.11 Sec.

Mischung No. 12. $C_J = 6.672$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 5.4\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Herstellung 1.

Angewandt: $0.1169\,g\ SO_2 + 0.5774\,g\ HJO_3 + 492.6\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 7.35 — 7.25 — 7.24. (A.)

Herstellung 2.

Angewandt: $0.1157\,g\ SO_2 + 0.5718\,g\ HJO_3 + 487.9\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 7.27 — 7.28. (A.)

Mittel aller Bestimmungen: 7.28 Sec.

Mischung No. 13. $C_J = 7.042$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 5.7\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1395\,g\ SO_2 + 0.7279\,g\ HJO_3 + 588.3\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 6.78 — 6.75 — 6.76. (A.)

Mittel: 6.76 Sec.

Mischung No. 14. $C_J = 7.412$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 6\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1168\,g\ SO_2 + 0.6413\,g\ HJO_3 + 492.4\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 6.21 — 6.15 — 6.11. (A.)

Mittel: 6.16 Sec.

Mischung No. 15. $C_J = 3.893$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 7.2\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1118\,g\ SO_2 + 0.7367\,g\ HJO_3 + 471.4\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 4.50 — 4.56 — 4.50. (A.)
Mittel: 4.52 Sec.

Dritte Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure: $C_s = 3.708$.

Bei dieser Reihe wurde die Concentration der Jodsäure nur um sehr kleine Beträge wachsen gelassen. In dieselbe sind 3 bereits früher in Reihe II angeführte Beobachtungen mit aufgenommen.

Mischung No. 1. $C_J = 1.855$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.5\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Siehe Versuchsreihe II, Mischung No. 1, welche als Reactionsdauer ergeben hatte im
Mittel: 58.77 Sec.

Mischung No. 2. $C_J = 1.979$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.6\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1363\,g\ SO_2 + 0.1996\,g\ HJO_3 + 574.7\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 52.91 — 52.87. (A.)
Mittel: 52.89 Sec.

Mischung No. 3. $C_J = 2.102$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.7\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1157\,g\ SO_2 + 0.1799\,g\ HJO_3 + 487.6\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 47.91 — 47.81 — 47.85 — 47.81. (A.)
Mittel: 47.84 Sec.

Mischung No. 4. $C_J = 2.226$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.8\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Herstellung 1.
Angewandt: $0.1422\,g\ SO_2 + 0.2342\,g\ HJO_3 + 599.4\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 43.56 — 43.53 — 43.52. (A.) Mittel: 43.54.
Herstellung 2.
Angewandt: $0.1438\,g\ SO_2 + 0.2369\,g\ HJO_3 + 606.3\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 43.67 — 43.83 — 43.32 — 43.43. (A.) Mittel: 43.56.

Die nämliche Mischung war schon in Reihe II, No. 2 geprüft worden und hatte als Zeitdauer ergeben: 43.54.
Mittel aller Bestimmungen: 43.55 Sec.

Mischung No. 5. $C_J = 2.349$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.9\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Herstellung 1.

Angewandt: $0.1441\,g$ SO_2 + $0.2505\,g$ HJO_3 + $607.4\,g$ H_2O.

Beob. Zeit: 39.69 — 39.73 — 39.72. (A.)

Herstellung 2.

Angewandt: $0.1414\,g$ SO_2 + $0.2458\,g$ HJO_3 + $596.1\,g$ H_2O.

Beob. Zeit: 40.02 — 40.01 — 40.02. (A.)

Mittel aller Bestimmungen: 39.86 Sec.

Mischung No. 6. $C_J = 2.473$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 2\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1151\,g$ SO_2 + $0.2107\,g$ HJO_3 + $485.4\,g$ H_2O.

Beob. Zeit: 36.67 — 36.66 — 36.70. (A.)

Mittel: 36.68 Sec.

Mischung No. 7. $C_J = 2.597$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 2.1\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Siehe Versuchsreihe II, Mischung No. 3, für welche als Reactionsdauer gefunden worden war im

Mittel: 33.83 Sec.

Zweite Abtheilung.

Bestimmung des Einflusses wechselnder Gesammtconcentration der Mischungen bei constantem Molekularverhältnisse zwischen schwefliger Säure und Jodsäure und der constanten Temperatur 20°.

Erste Versuchsreihe.

Molekularverhältniss von $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1$.

Mischung No. 1. $C_S = C_J = 2.226$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 75000\,H_2O$.

Angewandt: $0.09048\,g$ SO_2 + $0.2484\,g$ HJO_3 + $635.8\,g$ H_2O.

Beob. Zeit: 68.95 — 68.68 — 68.70. (A.)

Mittel: 68.78 Sec.

Mischung No. 2. $C_S = C_J = 2.385$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 70000\,H_2O$.

Angewandt: $0.09053\,g$ SO_2 + $0.2485\,g$ HJO_3 + $593.7\,g$ H_2O.

Beob. Zeit: 57.65 — 57.78 — 57.70 — 57.90. (A.)

Mittel: 57.75 Sec.

Mischung No. 3. $Cs = Cj = 2.568$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 65000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1123\,g\ SO_2 + 0.3082\,g\ HJO_3 + 683.7\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 47.52 — 47.47 — 47.49. (A.)

Mittel: 47.49 Sec.

Mischung No. 4. $Cs = Cj = 2.782$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Die betreffende Mischung wurde schon in der 1. Abtheilung, Versuchsreihe I, No. 3 geprüft und aus 18 Beobachtungen als Reactionsdauer erhalten im

Mittel: 38.28 Sec.

Mischung No. 5. $Cs = Cj = 3.035$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 55000\,H_2O$.

Angewandt: $0.12945\,g\ SO_2 + 0.3554\,g\ HJO_3 + 667.0\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 30.98 — 30.94. (A.)

Mittel: 30.96 Sec.

Mischung No. 6. $Cs = Cj = 3.338$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 50000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1300\,g\ SO_2 + 0.3569\,g\ HJO_3 + 609.0\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 24.32 — 24.26. (A.)

Mittel: 24.29 Sec.

Mischung No. 7. $Cs = Cj = 3.709$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.

Bereits in der 1. Abth. Versuchsreihe II No. 6 geprüft und aus 6 Bestimmungen erhalten im

Mittel: 18.95 Sec.

Mischung No. 8. $Cs = Cj = 4.172$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 40000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1301\,g\ SO_2 + 0.3572\,g\ HJO_3 + 487.7\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 13.86 — 13.79 — 13.83. (A.)

Mittel: 13.83 Sec.

Mischung No. 9. $Cs = Cj = 4.767$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 35000\,H_2O$.

Angewandt: $0.13775\,g\ SO_2 + 0.37815\,g\ HJO_3 + 451.7\,g\ H_2O$.

Beob. Zeit: 9.83 — 9.79 — 9.82. (A.)

Mittel: 9.81 Sec.

Mischung No. 10. $C_S = C_J = 5.561$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 3\,HJO_3 : 30000\,H_2O$.
Angewandt: 0.1572 *g* SO_2 + 0.4316 *g* HJO_3 + 441.9 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 6.63 — 6.65 — 6.66 — 6.75. (A.)
Mittel: 6.67 Sec.

Zweite Versuchsreihe.

Molekularverhältniss von $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1.4$.

Mischung No. 1. $C_S = 1.885$. $C_J = 2.597$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 90000\,H_2O$.
Angewandt: 0.0803 *g* SO_2 + 0.3085 *g* HJO_3 + 676.8 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 62.34 — 62.36. (A.)
Mittel: 62.35 Sec.

Mischung No. 2. $C_S = 1.964$. $C_J = 2.750$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 85000\,H_2O$.
Angewandt: 0.0803 *g* SO_2 + 0.3085 *g* HJO_3 + 639.2 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 53.88 — 53.90 — 53.93. (A.)
Mittel: 53.90 Sec.

Mischung No. 3. $C_S = 2.087$. $C_J = 2.921$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 80000\,H_2O$.
Angewandt: 0.0898 *g* SO_2 + 0.3453 *g* HJO_3 + 673.3 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 46.10 — 46.04. (A.)
Mittel: 46.07 Sec.

Mischung No. 4. $C_S = 2.226$. $C_J = 3.116$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 75000\,H_2O$.
Angewandt: 0.0898 *g* SO_2 + 0.3453 *g* HJO_3 + 631.2 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 38.98 — 39.00 — 39.01. (A.)
Mittel: 38.99 Sec.

Mischung No. 5. $C_S = 2.384$. $C_J = 3.338$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 70000\,H_2O$.
Angewandt: 0.1088 *g* SO_2 + 0.4181 *g* HJO_3 + 713.4 *g* H_2O.
Beob. Zeit: 32.64 — 32.51 — 32.70. (A.)
Mittel: 32.62 Sec.

Mischung No. 6. $C_S = 2.568$. $C_J = 3.595$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 65000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1088\,g\ SO_2 + 0.4181\,g\ HJO_3 + 662.5\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 27.22 — 27.16 — 27.20. (A.)
Mittel: 27.19 Sec.

Mischung No. 7. $C_S = 2.782$. $C_J = 3.894$.
Molekularverhältniss; $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Bereits in der 1. Abtheilung, Versuchsreihe I, Mischung No. 7 untersucht, und dafür aus 8 Bestimmungen gefunden im
Mittel: 22.23 Sec.

Mischung No. 8. $C_S = 3.034$. $C_J = 4.248$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 55000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1288\,g\ SO_2 + 0.4951\,g\ HJO_3 + 663.8\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 17.69 — 17.70 — 17.68. (A.)
Mittel: 17.69 Sec.

Mischung No. 9. $C_S = 3.337$. $C_J = 4.672$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 50000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1288\,g\ SO_2 + 0.4951\,g\ HJO_3 + 603.4\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 13.90 — 13.93 — 14.00. (A.)
Mittel: 13.94 Sec.

Mischung No. 10. $C_S = 3.708$. $C_J = 5.191$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 45000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1180\,g\ SO_2 + 0.4535\,g\ HJO_3 + 497{,}5\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 10.83 — 10.77 — 10.74. (A.)

Die nämliche Mischung war schon in der 1. Abtheilung, Versuchsreihe II, No. 8 geprüft worden, wobei 3 Beobachtungen im Mittel die Zeitdauer 11.03 Secunden ergaben. Aus diesen früheren und den obigen Versuchen resultirt im
Mittel: 10.90 Sec.

Mischung No. 11. $C_S = 4.171$. $C_J = 5.839$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 40000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1378\,g\ SO_2 + 0.5296\,g\ HJO_3 + 516.4\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 7.97 — 8.05 — 8.03. (A.)
Mittel: 8.02 Sec.

Mischung No. 12. $C_S = 4.766$. $C_J = 6.672$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 35000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1378\,g\ SO_2 + 0.5296\,g\ HJO_3 + 451.8\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 5.68 — 5.74 — 5.72. (A.)
Mittel: 5.71 Sec.

Mischung No. 13. $C_S = 5.558$. $C_J = 7.781$.
Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 4.2\,HJO_3 : 30000\,H_2O$.
Herstellung 1.
Angewandt: $0.1572\,g\ SO_2 + 0.6042\,g\ HJO_3 + 441.9\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 4.00 — 3.91 — 3.95 — 3.87. (A.)
Herstellung 2.
Angewandt: $0.1460\,g\ SO_2 + 0.5611\,g\ HJO_3 + 410.4\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 3.85 — 3.91 — 3.88. (L.)
Mittel aller Bestimmungen: 3.91 Sec.

Berechnung der Versuche.

11. Betreffs der folgenden Erörterungen sei zunächst nochmals bemerkt, dass bedeutet:

C_s die Concentration der schwefligen Säure,

C_J die Concentration der Jodsäure,

d. h. die in Grammen ausgedrückte Anzahl Molekulargewichte dieser Substanzen, welche in 1 cbm Flüssigkeitsmischung enthalten sind,

t die Zeitdauer der Reaction in Secunden bei der Temp. 20°.

I.

Berechnung der Beobachtungen über den Einfluss zunehmender Jodsäureconcentration auf die Oxydationsdauer einer constanten Menge schwefliger Säure.

12. Als zunächst auf empirischem Wege versucht wurde, aus den Versuchsreihen der ersten Abtheilung eine Relation zwischen den angewandten Jodsäureconcentrationen und den zugehörigen Zeiten aufzufinden, zeigten einige vorläufige Rechnungen, dass bei Bildung der Producte $C_J \cdot t$ und $C_J^3 \cdot t$ das erste eine mit zunehmendem C_J fallende,

das zweite eine steigende Reihe gab. Es war demnach zu erwarten, dass ein Ausdruck von der Form:

$$C_J^y \cdot t = k$$

worin y einen zwischen 1 und 2 liegenden Exponenten bedeutet, zu einer Constanten k führen musste.

Ferner liess sich aus den Beobachtungsreihen ersehen, dass wenn die Jodsäureconcentration um eine gegebene Zahl sich vervielfacht, die Reactionsdauer in einem constanten Verhältnisse abnimmt; so sinkt die letztere beispielsweise stets nahezu auf $^1/_3$ der anfänglichen, wenn C_J auf das Doppelte steigt. Nennt man allgemein C_{J_i} und $C_{J_{ii}}$ zwei Jodsäureconcentrationen, t_i und t_{ii} die zugehörigen Zeiten, und setzt:

$$\frac{C_{J_{ii}}}{C_{J_i}} = p \qquad \frac{t_i}{t_{ii}} = q$$

so lässt sich die erwähnte Beziehung in die Form kleiden:

$$f(C_J) - q f(p\, C_J) = 0.$$

Wird nun $f(C_J) = C_J^{-y}$ gesetzt, so hat man:

$$C_J^{-y} = q\,(p \cdot C_J)^{-y}$$

woraus folgt:

$$q\,p^{-y} = 1, \quad \text{ferner:} \quad p^y = q$$

und endlich:

$$y = \frac{\log q}{\log p} = \frac{\log t_i - \log t_{ii}}{\log C_{J_{ii}} - \log C_{J_i}}.$$

Bei jeder Versuchsreihe wurde durch Combination von je zwei Beobachtungen eine grössere Anzahl verschiedener Werthe für y berechnet und daraus das Mittel genommen. Mit Hülfe desselben bestimmte man sodann für alle Mischungen die Producte $C_J^y \cdot t$, deren Mittel den schliesslichen Werth der Constanten k ergab. Derselbe wechselt selbstverständlich mit der angewandten Concentration der schwefligen Säure.

Durch Einsetzung der erhaltenen Zahlen in die Formel:

$$t = \frac{k}{C_J^y}$$

welche die Oxydationsdauer einer gegebenen Menge schwefliger Säure

als Function der Jodsäureconcentration darstellt, hat sich bei den verschiedenen Versuchsreihen folgende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zeiten gezeigt:

Erste Versuchsreihe.

Constarte Concentration der schwefligen Säure: $C_s = 2.781$.

$$t = \frac{210.00}{C_J^{1.657}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	C_J	t Beobachtung	t Rechnung	Beob. — Rech.
1	2.226	55.98	55.77	+ 0.21
2	2.504	45.40	45.89	— 0.49
3	2.782	38.28	38.54	— 0.26
4	3.060	32.59	32.91	— 0.32
5	3.338	28.36	28.50	— 0.14
6	3.616	24.44	24.96	— 0.52
7	3.894	22.23	22.08	+ 0.15
8	4.172	20.04	19.69	+ 0.35
9	4.450	17.80	17.70	+ 0.10
10	4.728	16.16	16.01	+ 0.15
11	5.006	14.67	14.56	+ 0.11
12	5.562	12.24	12.23	+ 0.01
13	6.117	10.50	10.45	+ 0.05
14	6.673	9.08	9.04	+ 0.04
15	6.950	8.35	8.45	— 0.10
16	7.228	8.00	7.92	+ 0.08
17	7.783	7.07	7.01	+ 0.06
18	8.338	6.20	6.25	— 0.05
19	8.893	5.55	5.62	— 0.07
20	9.448	5.08	5.08	0.00

Die Constanten der Formel sind das Resultat nachstehender Rechnungen:

y berechnet aus den Mischungen:								k berechnet aus Mischung:			
No.		No.		No.		No.		No.		No.	
1 und 5	1.677	2 und 18	1.654	7 und 12	1.673			1	210.81	11	211.58
1 » 7	1.650	2 » 20	1.648	7 » 15	1.689			2	207.78	12	210.20
1 » 9	1.653	3 » 5	1.645	7 » 18	1.675			3	208.58	13	211.10
1 » 12	1.659	3 » 9	1.629	7 » 20	1.664			4	207.93	14	210.86
1 » 15	1.670	3 » 12	1.645	9 » 12	1.678			5	208.99	15	207.42
1 » 18	1.665	3 » 15	1.662	9 » 15	1.696			6	205.63	16	212.08
1 » 20	1.658	3 » 18	1.657	9 » 18	1.678			7	211.46	17	211.87
2 » 3	1.633	3 » 20	1.650	9 » 20	1.664			8	213.70	18	208.25
2 » 5	1.636	5 » 12	1.645	12 » 18	1.678			9	211.23	19	207.43
2 » 7	1.616	5 » 15	1.666	12 » 20	1.657			10	212.02	20	209.90
2 » 9	1.627	5 » 18	1.659	15 » 18	1.633					Mittel:	210.00
2 » 12	1.642	5 » 20	1.651	Mittel:	1.657						
2 » 15	1.657	7 » 9	1.664								

Zweite Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure: $C_S = 3.708$.

$$t = \frac{160.14}{C_J^{1.697}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	C_J	t		Beob. — Rech.
		Beobachtung	Rechnung	
1	1.855	58.77	58.60	+ 0.17
2	2.226	43.54	43.57	— 0.03
3	2.597	33.83	33.91	— 0.08
4	2.967	27.08	27.29	— 0.21
5	3.338	22.66	22.53	+ 0.13
6	3.709	18.95	18.98	— 0.03
7	4.450	14.15	14.11	+ 0.04
8	5.191	11.03	10.99	+ 0.04
9	5.561	9.82	9.82	0.00
10	5.932	8.94	8.84	+ 0.10
11	6.302	8.11	8.01	+ 0.10
12	6.672	7.28	7.30	— 0.02
13	7.042	6.76	6.69	+ 0.07
14	7.412	6.16	6.15	+ 0.01
15	8.893	4.52	4.58	— 0.06

Vorstehende Formel ist aus folgenden Rechnungen abgeleitet worden:

y berechnet aus den Mischungen:						k berechnet aus Mischung:			
No.		No.		No.		No.		No.	
1 und 6	1.633	3 und 8	1.617	6 und 12	1.628	1	160.59	9	160.14
1 » 9	1.629	4 » 7	1.601	6 » 14	1.621	2	160.05	10	161.91
1 » 14	1.627	4 » 10	1.599	7 » 12	1.639	3	159.78	12	159.66
2 » 5	1.611	4 » 14	1.616	7 » 15	1.646	4	158.92	14	160.33
2 » 7	1.621	4 » 15	1.630	9 » 15	1.651	5	161.05	15	158.20
2 » 9	1.625	5 » 12	1.638	10 » 15	1.682	6	159.85	Mittel:	160.14
2 » 12	1.628	6 » 8	1.621	Mittel:	1.627	7	160.55		
2 » 15	1.634	6 » 10	1.598			8	160.79		

Dritte Versuchsreihe.

Constante Concentration der schwefligen Säure: $C_s = 3.708$.

$$t = \frac{161.97}{C_j^{1.60}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	C_j	t Beobachtung	t Rechnung	Beob. — Rech.
1	1.855	58.77	58.76	+ 0.01
2	1.979	52.89	52.84	+ 0.05
3	2.102	47.84	47.86	— 0.02
4	2.226	43.55	43.57	— 0.02
5	2.349	39.86	39.89	— 0.03
6	2.473	36.68	36.66	+ 0.02
7	2.597	33.83	33.83	0.00

Die obigen Constanten ergaben sich aus folgenden Rechnungen:

y berechnet aus den Mischungen:						k berechnet aus Mischung:	
No.		No.		No.		No.	
1 und 2	1.634	2 und 4	1.650	3 und 7	1.640	1	161.99
1 » 3	1.644	2 » 5	1.646	4 » 5	1.638	2	162.12
1 » 4	1.644	2 » 6	1.640	4 » 6	1.629	3	161.89
1 » 5	1.642	2 » 7	1.643	4 » 7	1.638	4	161.91
1 » 6	1.639	3 » 4	1.644	5 » 6	1.621	5	161.86
1 » 7	1.641	3 » 5	1.641	5 » 7	1.639	6	162.07
2 » 3	1.655	3 » 6	1.635	6 » 7	1.658	7	161.98
				Mittel:	1.641	Mittel:	161.97

Wie aus den vorstehenden Tabellen ersichtlich, lassen sämmtliche Beobachtungen sich sehr genau durch die Formel $t = \frac{k}{C_J^y}$ ausdrücken.

Was den Exponenten y betrifft, welcher bei den verschiedenen Versuchsreihen übereinstimmend zu erwarten war, so sind für denselben folgende Werthe erhalten worden:

aus Reihe I . . . $y = 1.657$
» » II . . . $y = 1.627$
» » III . . . $y = 1.641$.

Diese Zahlen zeigen nur kleine Abweichungen von einander, und es kann der Grund der letzteren wohl hauptsächlich in einer nicht völlig gleichen Beschaffenheit der Jodsäurepräparate liegen, welche zu den verschiedenen Beobachtungsreihen gedient hatten. [1])

Zu den weiteren Rechnungen benutze ich das Mittel der obigen Werthe, nämlich:

$$y = 1.642.$$

II.

Berechnung der Versuche über die Abhängigkeit der Reactionsdauer von der wechselnden Gesammtconcentration bei constantem Verhältniss zwischen C_s und C_J.

13. Wie sich zeigte, können die beiden Beobachtungsreihen der II. Abtheilung sehr genau unter der Annahme berechnet werden, dass

[1]) In der Mittheilung dieser Arbeit in den »Sitzungsberichten der Akademie der Wissenschaften zu Berlin«, Jahrg. 1885, S. 264, und 1886, S. 198, findet

die Reactionsdauer eine Function des Productes der beiden Concentrationen C_s und C_J sei, welche dem Ausdruck:

$$t = \frac{k_t}{(C_s \,.\, C_J)^z}$$

entspricht. Der Exponent z dieser Formel lässt sich auf dieselbe Weise aus 2 Beobachtungen ableiten, wie dies § 12 bezüglich der Versuche der I. Abtheilung erörtert wurde, nämlich aus der Gleichung:

$$z = \frac{\log t_i - \log t_{ii}}{\log (C_s \,.\, C_J)_{ii} - \log (C_s \,.\, C_J)_i}$$

und hat man denselben durch Combination einer grösseren Anzahl verschiedener Versuche mit genügender Sicherheit ermittelt, ergiebt sich weiter durch Berechnung von:

$$k_t = (C_s \,.\, C_J)^z \,.\, t$$

aus sämmtlichen Mischungen ein mittlerer Werth für die Constante k_t. Derselbe wechselt mit dem angewandten Verhältniss $C_s : C_J$.

---

sich noch eine weitere Beobachtungsreihe angeführt, welche folgende Resultate ergeben hatte:

Constante Concentration der schwefligen Säure: $C_s = 5.561$.

$$t = \frac{72.82}{C_J^{1.429}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	C_J	t Beobachtung	t Rechnung	Beob. — Rech.
1	2.226	23.30	23.21	+ 0.09
2	2.782	17.12	16.90	+ 0.22
3	3.338	13.12	13.12	+ 0.11
4	4.450	8.48	8.48	— 0.14
5	5.561	6.23	6.27	— 0.04
6	6.673	4.82	4.84	— 0.02
7	7.782	3.88	3.88	0.00

Diese Versuche waren die ersten, welche ich anstellte, und die zu denselben benutzte Jodsäure ist vorher nicht auf ihren Wasser- bezw. Anhydridgehalt untersucht worden. Der erhaltene Werth $y = 1.429$ kann daher nicht maassgebend sein.

Die Rechnungen führten zu folgenden Resultaten:

Erste Versuchsreihe.

Molekularverhältniss von $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1$.

$$t = \frac{530.15}{(C_s \cdot C_j)^{1.277}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	C_s	C_j	$C_s C_j$	t Beobachtung	t Rechnung	Beob. — Rech.
1	2.226	2.226	4.955	68.78	68.68	+ 0.10
2	2.385	2.385	5.688	57.75	57.58	+ 0.17
3	2.568	2.568	6.595	47.49	47.67	— 0.18
4	2.782	2.782	7.740	38.28	38.68	— 0.58
5	3.035	3.035	9.211	30.96	31.11	— 0.15
6	3.338	3.338	11.142	24.29	24.40	— 0.11
7	3.709	3.709	13.757	18.95	18.64	+ 0.31
8	4.172	4.172	17.405	13.83	13.80	+ 0.03
9	4.767	4.767	22.725	9.81	9.82	— 0.01
10	5.561	5.561	30.924	6.67	6.63	+ 0.04

Zur Feststellung der Constanten der Formel dienten folgende Rechnungen:

z berechnet aus den Mischungen:				k_1 berechnet aus Mischung:	
No.		No.		No.	
1 und 3	1.296	4 und 9	1.264	1	520.95
1 » 5	1.287	4 » 10	1.261	2	531.69
1 » 6	1.285	5 » 8	1.266	3	528.11
1 » 8	1.277	6 » 9	1.272	4	522.24
1 » 10	1.274	7 » 10	1.289	5	527.52
2 » 5	1.293	Mittel	1.277	6	527.78
2 » 7	1.262			7	538.85
2 » 9	1.280			8	531.12
3 » 5	1.276			9	529.57
3 » 8	1.271			10	533.63
				Mittel	530.15

Zweite Versuchsreihe.

Molekularverhältniss von $SO_2 : HJO_3 = 1 : 1.4$.

$$t = \frac{457.71}{(C_s \cdot C_j)^{1.269}} \text{ Sec.}$$

Mischung No.	C_s	C_j	$C_s C_j$	t Beobacht.	t Rechnung	Beob. — Rech.
1	1.855	2.597	4.817	62.35	62.25	+0.10
2	1.964	2.750	5.401	53.90	53.84	+0.06
3	2.087	2.921	6.096	46.07	46.17	—0.10
4	2.226	3.116	6.936	38.99	39.19	—0.20
5	2.384	3.338	7.958	32.62	32.92	—0.30
6	2.568	3.595	9.232	27.19	27.27	—0.08
7	2.782	3.894	10.833	22.23	22.26	—0.03
8	3.034	4.248	12.888	17.69	17.85	—0.16
9	3.337	4.672	15.591	13.94	14.02	—0.08
10	3.708	5.191	19.248	10.90	10.73	+0.17
11	4.171	5.839	24.355	8.02	7.96	+0.06
12	4.766	6.672	31.799	5.71	5.68	+0.03
13	5.558	7.781	43.247	3.91	3.84	+0.07

Die Constanten der Formel haben sich aus nachstehenden Rechnungen ergeben:

z berechnet aus den Mischungen				k'_1 berechnet aus Mischung			
No.		No.		No.		No.	
1 und 9	1.288	4 und 7	1.260	1	458.47	9	448.52
1 » 10	1.259	4 » 13	1.257	2	458.24	10	464.87
2 » 5	1.296	5 » 8	1.269	3	456.71	11	461.06
2 » 8	1.281	5 » 11	1.254	4	455.32	12	460.46
2 » 11	1.265	6 » 12	1.262	5	453.52	13	465.87
3 » 6	1.270	7 » 13	1.255	6	456.44	Mittel:	457.71
3 » 9	1.289	10 » 13	1.267	7	457.20		
3 » 12	1.264	Mittel:	1.269	8	453.49		

Für den Exponenten z, welcher bei beiden Versuchsreihen übereinstimmend ausfallen muss, hat sich nach dem Obigen ergeben:

aus Reihe I: $z = 1.277$,
aus Reihe II: $z = 1.269$.
Mittel: $z = 1.273$.

III.

Ableitung der allgemeinen Formel.

14. Die erhaltenen Werthe für k, k_1, y und z der zur Berechnung der verschiedenen Versuchsreihen angewandten Formeln:

$$t = \frac{k}{C_J^y} \quad \text{und} \quad t = \frac{k_1}{(C_S \cdot C_J)^z}$$

können nun weiter benutzt werden, um die Constanten K und x eines Ausdruckes von der Form:

$$t = \frac{K}{C_S^x \cdot C_J^y}$$

abzuleiten, welcher für jede gewählte Concentration an schwefliger Säure und Jodsäure die Zeitdauer der Reaction berechnen lassen muss.

15. Zunächst ergiebt sich der Exponent x aus:

$$y = 1.642 \text{ und } z = 1.273,$$

indem man in den obigen Formeln $C_J = C_S$ setzt. Dann erhält man die Gleichungen:

$$\frac{k_1}{(C_S \cdot C_S)^z} = \frac{K}{C_S^x \cdot C_S^y} \quad \ldots\ldots \quad \text{(I)}$$

oder

$$\frac{k_1}{C_S^{2z}} = \frac{K}{C_S^{x+y}} \quad \ldots\ldots \quad \text{(II)},$$

welche für jeden Werth von C_S, also auch für $C_S = 1$ bestehen. Im letzteren Falle wird in Gleichung (II) $k_1 = K$ und somit: $2z = x + y$, oder:

$$x = 2z - y$$

wonach sich ergiebt:

$$x = 0.904.$$

16. Die Constante K kann auf verschiedene Weise bestimmt werden, und zwar:

1) Aus den Versuchen über den Einfluss wachsender Jodsäuremengen auf eine constante Quantität schwefliger Säure. Da in der hierbei angewandten Formel $t = \frac{k}{C_J^y}$ die Constante k den Theil $\frac{K}{C_S^x}$ der allgemeinen Gleichung $t = \frac{K}{C_S^x \cdot C_J^y}$ darstellt, so hat man:

$$K = k \cdot C_S^x.$$

Die vorhandenen drei Beobachtungsreihen führen zu folgenden Zahlen für K:

$$k \quad C_S \quad x \quad K$$

Reihe I $\quad 210.00 \cdot 2.781^{0.904} = 529.40,$

Reihe II $\quad 160.14 \cdot 3.708^{0.904} = 523.60,$

Reihe III $\quad 161.97 \cdot 3.708^{0.904} = 529.59.$

2) Aus den zwei Beobachtungsreihen über den Einfluss wechselnder Gesammtconcentration bei constantem Verhältnisse zwischen schwefliger Säure und Jodsäure.

Bei der ersten Reihe war $C_J = C_S$ und in diesem Falle ist die erhaltene Constante $k_1' = K$, somit:

$$K = 530.15.$$

Um aus der zweiten Reihe, bei welcher das Verhältniss

$$C_S : C_J = 1 : 1.4 \text{ oder } C_J = 1.4\, C_S$$

bestand und $k_1' = 457.71$ sich ergeben hatte, den Werth für K abzuleiten, ist, wenn man den Coefficienten 1.4 mit a bezeichnet, zu setzen:

$$\frac{k_1'}{(C_S \,.\, aC_S)^z} = \frac{K}{C_S^x \,.\, (aC_S)^y}.$$

Somit:

$$\frac{k_1'}{C_S^{2z} \,.\, a^z} = \frac{K}{C_S^{x+y} \,.\, a^y}$$

woraus, da $2z = x + y$ ist, folgt:

$$K = k_1' \,.\, a^{y-z}.$$

Es ergiebt sich:

$$K = 457.71 \,.\, 1.4^{0.360} = 518.21.$$

3) Ein durchschnittlicher Werth für die Constante K wird endlich am geeignetsten erhalten, wenn man dieselbe nach der Gleichung:

$$K = (C_S^{0.904} \,.\, C_J^{1.612})\, t$$

aus sämmtlichen Beobachtungen berechnet und das Mittel nimmt. Mit Zugrundelegung der Reihen I und II der ersten und beider Reihen der zweiten Abtheilung ergab sich auf diese Weise:

$$K = 524.35.$$

17. Somit setze ich schliesslich zur Berechnung der Zeitdauer des Vorganges zwischen Jodsäure und schwefliger Säure aus beliebig gewählten Concentrationen derselben die allgemeine Formel:

$$t = \frac{524.35}{C_S^{0.904} \,.\, C_J^{1.612}} \text{ Secunden},$$

welche für die Temperatur 20° gilt.

Den Grad der Uebereinstimmung zwischen den hiernach berechneten Zeiten und den beobachteten lassen die folgenden Tabellen ersehen. [1])

[1]) Die Reihe I. 3 ist zur Berechnung der Constanten K nicht zugezogen worden, und es treten daher hier etwas grössere Abweichungen auf.

Versuchsreihen der I. Abtheilung.

	Mischung No.	C_s	C_f	t Beobachtung	t Rechnung	Beob. — Rech.
Reihe 1.	1	2.781	2.226	55.98	55.90	+ 0.08
	2	»	2.504	45.40	46.08	— 0.68
	3	»	2.782	38.28	38.76	— 0.48
	4	»	3.060	32.59	33.15	— 0.56
	5	»	3.338	28.36	28.74	— 0.38
	6	»	3.616	24.44	25.20	— 0.76
	7	»	3.894	22.23	22.32	— 0.09
	8	»	4.172	20.04	19.93	+ 0.11
	9	»	4.450	17.80	17.93	— 0.13
	10	»	4.728	16.16	16.23	— 0.07
	11	»	5.006	14.67	14.77	— 0.10
	12	»	5.562	12.24	12.43	— 0.19
	13	»	6.117	10.50	10.63	— 0.13
	14	»	6.673	9.08	9.22	— 0.14
	15	»	6.950	8.35	8.62	— 0.27
	16	»	7.228	8.00	8.08	— 0.08
	17	»	7.783	7.07	7.16	— 0.09
	18	»	8.338	6.20	6.39	— 0.19
	19	»	8.893	5.55	5.75	— 0.20
	20	»	9.448	5.08	5.21	— 0.13
Reihe 2.	1	3.708	1.855	58.77	58.14	+ 0.63
	2	»	2.226	43.54	43.10	+ 0.44
	3	»	2.597	33.83	33.47	+ 0.36
	4	»	2.967	27.08	26.89	+ 0.19
	5	»	3.338	22.66	22.16	+ 0.50
	6	»	3.709	18.95	18.64	+ 0.31
	7	»	4.450	14.15	13.82	+ 0.33
	8	»	5.191	11.03	10.73	+ 0.30
	9	»	5.561	9.82	9.59	+ 0.23
	10	»	5.932	8.94	8.62	+ 0.32
	11	»	6.302	8.11	7.81	+ 0.30
	12	»	6.672	7.28	7.11	+ 0.17
	13	»	7.042	6.76	6.50	+ 0.26
	14	»	7.412	6.16	5.98	+ 0.18
	15	»	8.893	4.52	4.43	+ 0.09

	Mischung No.	C_s	C_l	t Beobachtung	t Rechnung	Beob. — Rech.
Reihe 3.	1	3.708	1.855	58.77	58.14	+ 0.63
	2	»	1.979	52.89	52.28	+ 0.61
	3	»	2.102	47.84	47.35	+ 0.49
	4	»	2.226	43.55	43.10	+ 0.45
	5	»	2.349	39.86	39.46	+ 0.40
	6	»	2.473	36.68	36.26	+ 0.42
	7	»	2.597	33.83	33.47	+ 0.36

Versuchsreihen der II. Abtheilung.

	Mischung No.	C_s	C_l	t Beobachtung	t Rechnung	Beob. — Rech.
Reihe 1.	1	2.226	2.226	68.78	68.36	+ 0.42
	2	2.385	2.385	57.75	57.35	+ 0.40
	3	2.568	2.568	47.49	47.51	— 0.02
	4	2.782	2.782	38.28	38.75	— 0.47
	5	3.035	3.035	30.96	31.05	— 0.09
	6	3.338	3.338	24.29	24.37	— 0.08
	7	3.709	3.709	18.95	18.63	+ 0.32
	8	4.172	4.172	13.83	13.81	+ 0.02
	9	4.767	4.767	9.81	9.84	— 0.03
	10	5.561	5.561	6.67	6.65	+ 0.02
Reihe 2.	1	1.855	2.597	62.35	62.59	— 0.24
	2	1.964	2.750	53.90	54.12	— 0.22
	3	2.087	2.921	46.07	46.38	— 0.31
	4	2.226	3.116	38.99	39.35	— 0.36
	5	2.384	3.338	32.62	33.03	— 0.41
	6	2.568	3.595	27.19	27.35	— 0.16
	7	2.782	3.894	22.23	22.31	— 0.08
	8	3.034	4.248	17.69	17.88	— 0.19
	9	3.337	4.672	13.94	14.03	— 0.09
	10	3.708	5.191	10.90	10.73	+ 0.17
	11	4.171	5.839	8.02	7.95	+ 0.07
	12	4.766	6.672	5.71	5.66	+ 0.05
	13	5.558	7.781	3.91	3.83	+ 0.08

Wie aus den obigen Tabellen ersichtlich, lässt sich die Reactionszeit zwischen schwefliger Säure und Jodsäure innerhalb der angewandten Concentrationen in befriedigender Weise berechnen, indem die Abweichungen von den Beobachtungen in allen Fällen kleiner als 1 Secunde sind und durchschnittlich blos 1.4 pCt. betragen. Dass bei den Versuchsreihen I. 1 und 2 die Differenzen alle positiv, bei I. 3 dagegen vorwiegend negativ sind, erklärt sich aus der Verschiedenheit der angewandten Jodsäurepräparate.

Mischungen mit langer Reactionsdauer.

18. Geht man zu Mischungen über, welche eine längere Reactionszeit als etwa 60 Secunden besitzen, so tritt der Fall ein, dass die nach der obigen Formel berechneten Werthe erheblich hinter den gefundenen zurückbleiben, und dies um so mehr, je grösser die Zeiten werden. Es ist zwar, wie bereits § 7 bemerkt wurde, unter jenen Verhältnissen schwer, den Endpunkt der Reaction genau festzustellen, weil die Bläuung der Flüssigkeit nur allmälig erfolgt; ausserdem haben kleine Unterschiede in der Zusammensetzung einer verlangten Mischung einen bedeutenden Einfluss auf die Dauer des Vorganges. Doch lässt sich derselbe wenigstens annähernd bestimmen, und so ist z. B. folgende Versuchsreihe ausgeführt worden, bei welcher C_s constant blieb und C_J, um immer längere Zeiten zu erzielen, abnehmen gelassen wurde.

Mischung No. 1. $C_s = 2.783$. $C_J = 1.948$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 2.1\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Herstellung 1.

Angewandt: $0.1265\,g\ SO_2 + 0.2431\,g\ HJO_3 + 711.2\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 70.2 — 69.8. (L.)

Herstellung 2.

Angewandt: $0.1157\,g\ SO_2 + 0.2224\,g\ HJO_3 + 650.6\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 71.6 — 71.5. (A.)

Mittel aller Bestimmungen: 70.8 Sec.

Mischung No. 2. $C_s = 2.783$. $C_J = 1.670$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.8\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Angewandt: $0.1159\,g\ SO_2 + 0.1909\,g\ HJO_3 + 651.5\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 91.8 — 92.0 — 92.4 — 92.3. (A.)

Mittel: 92.1 Sec.

Mischung No. 3. $C_S = 2.783$. $C_J = 1.391$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.5\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.
Angewandt: $0.1304\,g\ SO_2 + 0.1790\,g\ HJO_3 + 733.1\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 124.4 — 123.5 — 123.9. (L.)
Mittel: 123,9 Sec.

Mischung No. 4. $C_S = 2.783$. $C_J = 1.113$.

Molekularverhältniss: $3\,SO_2 : 1.2\,HJO_3 : 60000\,H_2O$.

Herstellung 1.
Angewandt: $0.0983\,g\ SO_2 + 0.1079\,g\ HJO_3 + 552.4\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 187.0 — 186.8 — 186.6 — 186.7. (L.)

Herstellung 2.
Angewandt: $0.1092\,g\ SO_2 + 0.1199\,g\ HJO_3 + 613.9\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 189.6 — 188.4. (L.)

Herstellung 3.
Angewandt: $0.1304\,g\ SO_2 + 0.1432\,g\ HJO_3 + 733.1\,g\ H_2O$.
Beob. Zeit: 195.1 — 195.2. (L.)
Mittel aller Bestimmungen: 190.3 Sec.

Für diese Mischungen genügt die Formel:

$$t = \frac{524.35}{C_S^{0.904} \cdot C_J^{1.043}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I)$$

nicht mehr, indem sie zu kleine Werthe liefert. Aus den auftretenden Differenzen lassen sich dann aber leicht Glieder einer Reihe von der Form: $f(x) = \frac{a}{x} + \frac{b}{x^2} + \ldots$ berechnen, welche näheren Anschluss an die Beobachtungen liefern. So können, wie die nachfolgende Tabelle zeigt, von den obigen Mischungen wenigstens die drei ersten genügend durch den Ausdruck:

$$t = \frac{524.35}{C_S^{0.904} \cdot C_J^{1.043}} + \frac{70.0}{(C_S^{0.904} \cdot C_J^{1.043})^2} \quad \ldots \quad (II)$$

dargestellt werden, während für längere Reactionszeiten noch weitere Glieder zugezogen werden müssen.

Mischung No.	C_S	C_J	t beobachtet Sec.	t berechnet nach Formel I	Beob.—Rech.	t berechnet nach Formel II	Beob.—Rech.
1	2 783	1.948	70.8	69 6	—1.2	70.8	0.0
2	2.783	1.670	92.1	89.6	—2.5	91.6	—0.5
3	2.783	1.391	123.9	120.9	—3.0	124.6	+0.7
4	2.783	1.113	190.3	174.4	—16.9	182.1	—8.2

Mischungen ohne Jodabscheidung.

19. Bezüglich der erhaltenen Formel (I) ist noch auf einen weiteren Umstand aufmerksam zu machen. Wie schon § 2 mitgetheilt, tritt die Jodabscheidung nur dann ein, wenn mehr als 1 Mol. HJO_3 auf 3 Mol. SO_2 in der Mischung vorkommt, oder also (wie es bei allen Versuchen der Fall war) $C_s < 3C_j$ ist. Mit dem Kleinerwerden dieser Differenz verlängert sich die Reactionsdauer, und wenn $C_s = 3C_j$ genommen wird, findet gar kein Freiwerden von Jod mehr statt; es ist also scheinbar die Zeit unendlich lang geworden. Man kann sich aber leicht überzeugen, dass dies in Wirklichkeit nicht der Fall ist, vielmehr der Vorgang in der durch die Formel berechneten Zeit sein Ende erreicht, obgleich das Kennzeichen des letzteren, die auftretende Bläuung, unter diesen Umständen ausbleibt; ebenso tritt eine beschränkte Reactionsdauer auf, wenn $C_s > 3C_j$ gewählt wird. Stellt man solche Mischungen dar und nimmt die Concentrationen beider Substanzen derart, dass eine längere Reactionsdauer eintreten muss, so lässt sich nachweisen, dass in allen Fällen eine allmälige Abnahme der schwefligen Säure in der Flüssigkeit stattfindet. Zu diesem Behufe braucht man nur nach dem Zusammengiessen der beiden Lösungen in gewissen Zeitintervallen gleiche Volume der Mischung abzumessen und mit verdünnter alkoholischer Jodlösung zu titriren; selbstverständlich müssen diese Operationen möglichst rasch ausgeführt werden, weil die Zersetzung während der Dauer derselben fortschreitet. So wurden beispielsweise folgende Gemenge hergestellt (Temp. 20°):

Mischung	Verhältniss	Angewandte Concentrationen		Berechnete Reactionsdauer
I	$C_s < 3C_j$	$C_s = 4.8$	$C_j = 1.8$	48.4 Sec.
II	$C_s = 3C_j$	» 4.8	» 1.6	58.7 »
III	$C_s > 3C_j$	» 4.8	» 1.4	— »

In Mischung I trat die Jodabscheidung in der berechneten Zeit ein (beobachtet 49.0 Sec.). Bei II bewirkte nach Verfluss von 60 Sec. ein Tropfen alkoholischer Jodlösung sofort Bläuung der stärkehaltigen Flüssigkeit, die schweflige Säure war also verschwunden. Beim dritten Versuche wurden nach dem Momente des Vermischens in Zeiten von ungefähr:

25 50 80 150 240 Sec.

für ein gleiches Maass Flüssigkeit bei sehr rascher Titrirung an Jodlösung verbraucht:

8 4 1 0.8 1 ccm,

woraus hervorgeht, dass nach Verfluss von 80 Sec. die überschüssige Menge schwefliger Säure constant geworden und der Process vollendet war.

Somit zeigt sich, dass die Formel:

$$t = \frac{524.35}{C_S^{0.901} \cdot C_J^{1.612}}$$

für alle Verhältnisse zwischen schwefliger Säure und Jodsäure, bei welchen C_S kleiner oder gleich $3\,C_J$ ist, die wirkliche Reactionsdauer angiebt und dieselbe demnach einen dem wahren Gesetze jedenfalls sehr nahe kommenden Ausdruck darstellt. Sie gilt genau für Reactionszeiten bis zu etwa 60 Sec., und muss für die Fälle längerer Dauer, wie § 18 erwähnt, durch angefügte Glieder berichtigt werden.

Was die Reactionsdauer in den Fällen betrifft, wo $C_S > 3\,C_J$ ist, so lässt sich dasselbe nicht bestimmen, da man kein Kennzeichen der Beendigung des Processes hat; wie der oben angegebene Versuch nachweist, ist nur eine ganz ungefähre Schätzung möglich. Es wäre denkbar, dass mit der Vermehrung der schwefligen Säure eine Abnahme der Zeit erfolgt, in welchem Falle die längste Dauer dem Verhältnisse $C_S = 3\,C_J$ zukommen müsste.

Mögliche Bedeutung der Exponenten x und y.

20. Wie die Formel zeigt, steht die Annahme mit den Beobachtungen im Einklange, dass die beiden activen Körper mit dem Product ihrer Massen [1]) (Anzahl Molekulargewichte in der Volumeinheit) in Wirkung treten, d. h. die Reactionsdauer bestimmen. Aber die betreffenden Concentrationen sind in gewisse Potenzen zu erheben, und es handelt sich nunmehr darum, die Bedeutung der erhaltenen Exponenten zu erörtern.

Bekanntlich ist das zwischen verschiedenen gasförmigen (oder gelösten) Körpern, welche eine umkehrbare Reaction eingehen, sich herstellende chemische Gleichgewicht ebenfalls bedingt durch das Product der beiderseitigen Massen, wobei, wenn an der Umsetzung sich die Substanzen mit ungleichen Molekülzahlen betheiligen, diese letzteren als Exponenten an die betreffenden Concentrationen treten. Nach dieser ursprünglich von den HHrn. Guldberg und Waage [2]) gegebenen Darstellung würde somit, wenn z. B. die Reaction:

$$3\,SO_2 + HJO_3 = 3\,SO_3 + HJ$$

---

[1]) Die etwaige Annahme, dass statt des Productes der Concentrationen die Summe derselben die Zeitdauer bestimme, lässt sich mit den Versuchsergebnissen nicht in Einklang bringen.

[2]) C. M. Guldberg und P. Waage, Ueber die chemische Affinität. Journal f. prakt. Chemie (2) 19, 69. — S. ferner J. H. van't Hoff, Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884. p. 124.

eine umkehrbare wäre, das in einer Lösung eintretende Gleichgewicht der Massen sich durch die Beziehung:

$$\frac{C_{SO_3}^{3} \cdot C_{HJ}}{C_{SO_4}^{3} \cdot C_{HJO_3}} = \text{Const.} \quad \ldots\ldots \quad (A)$$

ausdrücken.

In neuester Zeit ist nun aber von Hrn. van't Hoff[1]) auf Grund theoretischer (thermodynamischer) Betrachtungen der Nachweis geführt worden, dass bei Umsetzungen, welche in verdünnten Lösungen vor sich gehen, zu den obigen Exponenten bei jedem Körper noch ein weiterer, i, hinzutritt, welcher die Wirkung zwischen den Substanzmolekülen und dem Wasser in Rechnung bringt. Die obige Gleichung ändert sich hiernach um in:

$$\frac{C_{SO_3}^{3 \cdot i_{SO_3}} \cdot C_{HJ}^{i_{HJ}}}{C_{SO_4}^{3 \cdot i_{SO_4}} \cdot C_{HJO_3}^{i_{HJO_3}}} = \text{Const.} \quad \ldots\ldots \quad (B)$$

Die Werthe der Exponenten i lassen sich aus allen denjenigen Beobachtungen ableiten, welche die Grösse der Anziehung der verschiedenen Körpermoleküle auf das Wasser zum Ausdruck bringen. Hr. van't Hoff hat dieselben für eine ganze Anzahl von Verbindungen berechnet aus vorhandenen Versuchen über:

1. die Verminderung der Dampftension des Wassers durch gelöste Stoffe,
2. dem osmotischen Druck von Lösungen[2]) bezw. den isotonischen Coëfficienten des Hrn. de Vries[3]),
3. die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch gelöste Substanzen, und
4. für Gase mit Hülfe des Löslichkeitsgesetzes.

Alle diese Wege führten zu meist gut übereinstimmenden Zahlen, welche bei vielen Substanzen nahe an 1 liegen, aber auch bis gegen 3 sich erheben können.

Es handelte sich nun um die Frage, ob die aus den Versuchen über die Reactionsdauer zwischen schwefliger Säure und Jodsäure für diese Körper erhaltenen Exponenten $x = 0.904$ und $y = 1.642$ in einem Zusammenhange stehen mit

---

[1]) J. H. van't Hoff, L'équilibre chimique dans les systèmes gazeux ou dissous à l'état dilué. — Archives Néerlandaises T. XX, p. 1. 1885.

[2]) S. besonders W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

[3]) H. de Vries, Eine Methode zur Analyse der Turgorkraft (Pringsheim's Jahrbücher für wissensch. Botanik Bd. 14, S. 427. 1884).

den Constanten i der van't Hoff'schen Formel für das chemische Gleichgewicht.

21. Was zunächst die Jodsäure betrifft, so habe ich, da bis jetzt in keiner der genannten Richtungen Versuche mit diesem Körper angestellt worden sind, einige Bestimmungen über die Gefrierpunkte verdünnter Lösungen ausgeführt, und zwar nach dem von Hrn. Rüdorff [1]) beschriebenen Verfahren, wobei ein Thermometer angewandt wurde, welches hundertstel Grade schätzen liess. Bekanntlich ist nach den Untersuchungen der HHrn. Rüdorff, de Coppet, Raoult u. A. die Gefrierpunkts-Erniedrigung (E) nahezu proportional der auf 100 Th. Wasser zugesetzten Anzahl Theile Substanz (p). Multiplicirt man die Constante $\frac{E}{p}$ mit dem Molekulargewicht (M) des Körpers ($HJO_3 = 175.42$), so lässt sich, wie Hr. van't Hoff zeigt, aus der erhaltenen molekularen Erniedrigung der Werth von i ableiten, wenn man dieselbe theilt durch 18.5, d. h. der durch Rohrzucker bewirkten molekularen Erniedrigung, für welche Substanz sich aus dem osmotischen Druck mit Sicherheit $i = 1$ ergeben hat. In Betreff des Nähern muss auf die genannte Abhandlung verwiesen werden. Die Versuche führten zu folgenden Zahlen: [2])

	1.	2.	3.	4.	5.
p	2.009	4.007	5.013	8.012	10.019
E	0.35°	0.69°	0.85°	1.05°	1.30°
E/p	0.1742	0.1722	0.1695	0.1315	0.1298
$M(E/p)$	30.52	30.21	29.73	23.07	22.77
$M(E/p)/18.5 = i$	1.650	1.633	1.607	1.247	1 231

Es zeigt sich hiernach, dass die molekularen Gefrierpunkts-Erniedrigungen und damit die Werthe von i mit steigender Jodsäuremenge allmälig etwas abnehmen, wie dies auch bei vielen anderen Körpern schon beobachtet worden ist. Als die richtigsten Zahlen sind diejenigen anzusehen, welche aus den verdünntesten Lösungen sich ableiten, da hier die gegenseitige Anziehung der Substanzmoleküle verschwindet, und in diesen Fällen haben die obigen Beobachtungen ergeben:

$$i_{HJO_3} = 1.650 - 1.633 - 1.607$$

---

[1]) F. Rüdorff, Pogg. Ann., Bd. 114 S. 67—69. 1861.

[2]) Nachträglich bin ich darauf aufmerksam gemacht worden, dass eine Bestimmung von Raoult (Ann. chim. phys. (VI) 2.101 — 1884) über die molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung durch Jodsäure vorliegt, welche 24,0 ergeben hatte. Diese Zahl ordnet sich zwischen die obigen Versuche No. 3 und 4 ein.

Aus den Versuchen über die Reactionsdauer und zwar den Beobachtungsreihen der ersten Abtheilung folgte, wie früher nachgewiesen, für Jodsäure der Werth des Exponenten:

$$y_{HJO_3} = 1.627 - 1.657 - 1.641 \quad \text{Mittel: } 1.642$$

welche Zahlen mit den vorstehenden so übereinstimmen, dass bei dieser Substanz die Identität der auf die beiden Arten erhaltenen Constanten wohl kaum bezweifelt werden kann.

22. Für die schweflige Säure hat Hr. van't Hoff aus einer Angabe von Raoult[1]) $i = 1.03$ berechnet. Ich habe ebenfalls die Gefrierpunkts-Erniedrigung des Wassers durch diese Substanz zu bestimmen versucht, allein wie sich zeigte, war es nicht möglich, einen etwas länger andauernden Thermometerstand während der Eisbildung zu erhalten. Es ergaben sich ($M = 63.9$ gesetzt) folgende Resultate:

	1.			2.		
p	1.116			2.245		
E	0.30	bis	0.35°	0.70	bis	0.80°
E/p	0.2688	»	0.3136	0.3118	»	0.3563
$M(E/p)$	17.18	»	20.04	19.92	»	22.77
$M(E/p)/18.5 = i$	0.93	»	1.08	1.08	»	1.23

Die chemischen Zeitbestimmungen (Beobachtungsreihen der 2. Abtheilung) hatten den für das Product $(C_s \cdot C_j)$ geltenden Exponenten $z = 1.277$ und 1.269 ergeben. Hieraus folgt, wie früher mitgetheilt, der zur schwefligen Säure gehörige Exponent x aus der Beziehung $x = 2z - y$, somit:

$$x = 0.912 \text{ und } 0.896. \quad \text{Mittel } 0.904.$$

Also auch hier finden sich die Grössen i und x zusammenfallend, wenn auch in Folge der Unsicherheit in der Eispunktsbestimmung nicht in so nahem Grade, wie es bei der Jodsäure der Fall war.

23. Das obige für die schweflige Säure erhaltene Resultat steht aber nicht im Einklang mit der früher bei Aufstellung der Gleichgewichtsformel (B) gemachten Annahme, dass zufolge der Reactionsgleichung:

$$3\,SO_2 + HJO_3 = 3\,SO_3 + HJ$$

die beiden ersteren Körper mit dem durch das Product:

$$C_{SO_2}^{v3 \cdot i_{SO_2}} \cdot C_{HJO_3}^{v i_{HJO_3}}$$

dargestellten Menge in Wirkung treten, bez. die Reactionsdauer be-

[1]) F. M. Raoult, Compt. rend. T. 95 p. 1030. — 1882.

stimmen. Vergleicht man diesen Ausdruck mit dem aus den Zeitmessungen gefundenen:

$$C^{x}_{SO_2} \cdot C^{y}_{HJO_3} = C^{0.904}_{SO_2} \cdot C^{1.642}_{HJO_3},$$

so ist:

$$x = 3 \cdot i_{SO_2} \text{ und } y = i_{HJO_3}$$

und hiernach wäre zu erwarten, dass die letzteren Versuche für x den Werth 3 (0.93 bis 1.08) = 2.79 bis 3.24 liefern würden. Wie oben gezeigt, ergab sich aber $x = i_{SO_2}$, ebenso wie auch bei der Jodsäure $y = i_{HJO_3}$ erhalten wurde. Da die Constanten i für 1 Mol. der Körper gelten, so lässt sich hieraus der Schluss ziehen, dass bei der Reaction zwischen den beiden Substanzen nur je 1 Mol. derselben theilnimmt, und also nicht, wie es die Gleichung:

$$3SO_2 + HJO_3 = 3SO_3 + HJ$$

verlangt, stets ein gleichzeitiges Zusammentreffen von 3 Mol. SO_2 und 1 Mol. HJO_3 stattfinden muss, damit die Zersetzung erfolgt. In der That wird, wenn in einer grossen Wassermenge eine geringe Anzahl activer Moleküle vertheilt sind, offenbar derjenige Fall bei weitem am häufigsten vorkommen, wo blos 2 derselben, entweder gleichartige oder verschiedene zum Zusammenstoss gelangen. Unter diesen Umständen ist das Erscheinen der Exponenten i am reinsten zu erwarten, während wenn die Flüssigkeiten concentrirter sind, die Möglichkeit des Eintrittes multimolekularer Reactionen sich vermehrt und dann die Werthe für i eine Trübung erleiden. [1])

24. Betrachtet man nun aber den Zersetzungsprocess zwischen schwefliger Säure und Jodsäure als bimolekular verlaufend, so ist nur denkbar, dass eine successive Reduction der letzteren Substanz durch die Vorgänge:

$$\text{I.} \quad SO_2 + HJO_3 = SO_3 + HJO_2$$
$$\text{II.} \quad SO_2 + HJO_2 = SO_3 + HJO$$
$$\text{III.} \quad SO_2 + HJO = SO_3 + HJ$$

---

[1]) Wie mir Hr. van't Hoff mittheilt, hat sich bei der Umrechnung einer Anzahl bisheriger Beobachtungen über die Geschwindigkeit chemischer Reactionen (wie derjenigen von Urech, Diese Berichte 17, 2165. 18, 94. — Fleury, Ann. chim. phys. (V) 7, 381. — Wilhelmy, Pogg. Ann. 81, 413 u. 499. — Gladstone und Tribe, Phil. Mag. (V) 17, 226. — Harcourt und Esson, Phil. Trans. 156, 193. — Ostwald, Journ. f. pract. Chem. 27, 1. 28, 449. — Hood, Phil. Mag. (V) 6, 371. 8, 121 — u. A.) in eine Formel mit Exponenten nirgends eine Uebereinstimmung der letzteren mit den Grössen i der betreffenden Substanzen erkennen lassen. Dies kann jedoch seinen Grund darin haben, dass bei allen jenen Untersuchungen nie so grosse Verdünnungen angewandt wurden, wie in dem hier behandelten Falle.

stattfindet, welche alle nicht umkehrbar sind. Die intermediären Verbindungen HJO_2 und HJO, welche der chlorigen und unterchlorigen Säure entsprechen, sind zwar bis jetzt nicht bekannt und vielleicht auch wegen leichter Zersetzlichkeit gar nicht darstellbar, aber dass ihre vorübergehende Bildung in dem obigen Processe möglich ist, dürfte nicht zu bezweifeln sein.[1])

In gleicher Weise wäre es denkbar, dass die Reaction zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff nicht gemäss der Gleichung

$$HJO_3 + 5HJ = 3H_2O + 6J$$

nur dann eintritt, wenn in der Lösung 1 Mol. HJO_3 und 5 Mol. HJ aufeinander treffen; es ist vielmehr wahrscheinlich, dass in sehr verdünnten Flüssigkeiten vorwiegend schon Zersetzungen zwischen zwei Molekülen, wie:

$$HJO_3 + HJ = HJO_2 + HJO$$
$$HJO_2 + HJ = HJO + HJO$$
$$HJO + HJ = H_2O + 2J$$

vor sich gehen. Ebenso dürften aber auch trimolekulare Processe, z B.

$$HJO_3 + 2HJ = 3HJO$$
$$\text{oder } 2HJO_3 + HJ = 3HJO_2$$

und andere nicht ganz ausgeschlossen sein, im Falle die Lösungen grössere Concentrationen besitzen.

Wahrscheinlich werden noch viele andere Reactionen, bei welchen die gewöhnliche chemische Gleichung die Wirkung mehrerer Moleküle aufeinander annimmt, in einer Reihe bloss bimolekularer Umsetzungen bestehen.

Die obigen Ausführungen schliessen sich ganz einer Ansicht über das Wesen chemischer Vorgänge an, welche schon früher Hr. van't Hoff[2]) geäussert hat, und zwar auf Grund von Versuchen[3]) über den zeitlichen Verlauf der Zersetzung des Arsenwasserstoffs und Phosphorwasserstoffs in der Hitze, wo sich zeigte, dass bei diesen Processen nicht gemäss den molekularen Gleichungen:

$$4AsH_3 = As_4 + 6H_2$$
$$4PH_3 = P_4 + 6H_2$$

gleichzeitig 4 Moleküle aufeinander wirken können, sondern vielmehr ein Zerfall der einzelnen Moleküle stattfindet. Er bemerkt in Folge dessen »dass die grösste Zahl der chemischen Gleichungen nur die quan-

---

[1]) Wie bekannt, ist die Existenz dieser Verbindungen bereits wahrscheinlich gemacht (Gmelin-Kraut, I. 2, 289, 290). Es werden in meinem Laboratorium soeben weitere Versuche hierüber vorgenommen.

[2]) Etudes de dynamique chimique. S. 28.

[3]) ibid. S. 83—86.

titativen Relationen ausdrücken, dagegen von dem Mechanismus der Umwandlung eine ganz falsche Vorstellung geben, indem dieser meist viel einfacher ist und fast immer blos in einer uni- oder binolekularen Transformation besteht.«

Was schliesslich den Einfluss der Temperatur auf die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säure betrifft, so hoffe ich darüber in einer weiteren Mittheilung berichten zu können.

278. Paul Julius: Ueber die Zusammensetzung des Magdalarothes.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Das Magdalaroth oder Naphtalinroth war nächst dem Martiusgelb der erste vom Naphtalin derivirende Farbstoff, der in den Handel gebracht wurde und der gleich bei seinem Erscheinen die Aufmerksamkeit des chemischen Publikums durch die prächtige Fluorescenz seiner alkoholischen Lösung auf sich zog.

A. W. Hofmann hat eine Untersuchung dieses neuen Farbstoffes vorgenommen und hat die Resultate derselben in zwei Abhandlungen im zweiten Bande [1]) dieser Berichte niedergelegt.

In diesen Arbeiten stellt Hofmann die Bildung des Magdalarothes der des sogenannten Azodiphenylblaus an die Seite und reiht es dadurch in die Rosanilingruppe ein, glaubte doch Hofmann durch die Analyse gefunden zu haben, dass das Naphtalinroth in allen seinen Salzen ein Molekül Wasser zurückhält, welches durch Trocknen bei 100° nicht zu entfernen ist und nahm darauf hin auch in der freien Base ein Molekül Wasser an, wodurch eine weitere Aehnlichkeit mit dem Rosanilin entstand.

Die Zusammensetzung der freien Base wurde somit durch die Formel: $C_{30}H_{21}N_3, H_2O$ und die des Naphtalinrothes durch:

$$C_{30}H_{21}N_3HCl, H_2O$$

ausgedrückt.

Seit diesen, vor fast zwei Decennien angestellten Versuchen ist zur Aufklärung der Zusammensetzung des Magdalarothes nichts unternommen worden.

[1]) S. 374 und S. 412.

Indessen wurden zwei neue Farbstoffklassen entdeckt, die weder in Bezug auf Farbe, noch in ihrem sonstigen Verhalten, irgend welche Aehnlichkeit aufweisen, jedoch aus denselben Componenten und häufig in derselben Reaction entstehen, die Induline und Safranine.

Der ersteren Klasse wurde nun allgemein das Azodiphenylblau und immer mit demselben das Magdalaroth zugetheilt [1]).

R. Nietzki [2]) macht zuerst darauf aufmerksam, dass das Indulin des Naphtalins ein schmutzig violetter, schwach basischer Körper ist, dessen Lösungen keine Fluorescenz zeigen und dass das Magdalaroth seinen ganzen Eigenschaften, der Beständigkeit seiner Salze und der starken Fluorescenz der alkoholischen Lösung nach, mit dem Safranin verwandt ist.

Um diese Vermuthung zu bestätigen, war es vor allen Dingen nöthig das Magdalaroth nochmals der Analyse zu unterwerfen, da dasselbe, sofern es zu den Safraninen gehören sollte, nicht drei sondern vier Atome Stickstoff im Molekül enthalten musste.

Zur Reindarstellung wurde das rohe Chlorhydrat durch Zusatz von Schwefelsäure zur alkoholischen Lösung in das Sulfat umgewandelt, das sich beim Erkalten in undeutlichen Krystallen abschied. Dieselben wurden in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und die heisse Lösung mit einem Drittel des Volumens verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Procedur wurden schöne, grosse, grün glänzende Nadeln erhalten, die in verdünntem Alkohol gelöst und mittelst Chlorbaryum in das Chlorhydrat rückverwandelt wurden. Nach dem Abfiltriren des gebildeten schwefelsauren Baryts, wurde aus dem erkalteten Filtrate das Chlorhydrat der Base mit Wasser ausgefällt, gut gewaschen und noch zwei Mal aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirt.

Schon Hofmann erwähnt in seiner ersten Abhandlung l. c. der grossen Schwerverbrennlichkeit des Magdalarothes, weshalb, wie er angiebt, »die Analysen nicht mit der gewohnten Schärfe stimmen« und ist es wohl diesem Umstande zuzuschreiben, dass der Stickstoffgehalt viel zu niedrig gefunden wurde und Hofmann sich veranlasst sah, in jedem Moleküle des Chlorhydrates ein Molekül Wasser anzunehmen, welcher Fehler durch die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Chlorbestimmung nicht leicht zu constatiren ist, da das Wassermolekül ja mit einem Stickstoffatom ungefähr äquivalent ist und der Mehrgehalt an Wasserstoff bei dem hohen Molekulargewichte, innerhalb der gewöhnlichen Fehlergrenze liegt.

Auch ich erhielt bei zwei auf gewöhnliche Weise ausgeführten Stickstoffbestimmungen Zahlen, die für die Formel einer safranin-

---

[1]) Salzmann und Wichelhaus, Diese Berichte IX, 1107.

[2]) Organische Farbstoffe. Breslau 1886. S. 130.

ähnlichen Base zu niedrig, allerdings für die von Hofmann gegebene Formel viel zu hoch waren.

I. 0.2293 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates ergaben bei 18° C. und 737 mm Barometerstand 16.74 ccm trockenen Stickstoff.

II. 0.1829 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates ergaben bei 20° C. und 734.5 mm Barometerstand 16.75 ccm trockenen Stickstoff.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{30}H_{20}N_4HCl$	$C_{30}H_{21}N_3HCl, H_2O$
N	10.59	10.39	11.85	8.9 pCt.

Wurde jedoch die Substanz auf das innigste mit staubfeinem Kupferoxyd verrieben und das ganze Rohr am Schluss der Analyse noch etwa eine Stunde lang im Glühen erhalten, so nahm das Stickstoffvolumen fortwährend zu und es wurden Zahlen erhalten die keinen Zweifel lassen, dass das Magdalaroth vier Atome Stickstoff enthält.

I. 0.2360 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates ergaben bei 19° C. und 740 mm Barometerstand 23.5 ccm trockenen Stickstoff.

II. 0.2891 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates ergaben bei 21° C. und 740.5 mm Barometerstand 29.5 ccm trockenen Stickstoff.

III. 0.1973 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates gaben 0.4476 g Kohlensäure und 0.0780 g Wasser.

IV. 0.3051 g des bei 100° getrockneten Chlorhydrates lieferte bei einer Chlorbestimmung nach Carius 0.0936 g Chlorsilber.

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$C_{30}H_{21}N_4Cl$	$C_{30}H_{24}N_3ClO$
C	—	—	76.35	—	76.19	75.39 pCt.
H	—	—	4.55	—	4.44	5.03 »
N	11.38	11.61	—	—	11.85	8.79 »
Cl	—	—	—	7.59	7.52	7.43 »

Da es jedoch nicht gelang durch Verbrennung des Chlorhydrates die von der Theorie verlangten Procente Stickstoff vollkommen zu erhalten, so wurde das Platinsalz, als das voraussichtlich leicht verbrennlichste Salz, der Analyse unterzogen.

Bei der Herstellung desselben tritt nun eine Erscheinung auf, die sich auch bei der Bildung von Platinsalzen der Safranine zeigt [1]). Versetzt man nämlich die alkoholische Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid, so fällt zuerst ein vollkommen amorpher Niederschlag aus, der sich erst beim Stehen oder rascher bei anhaltendem Rühren in bronceglänzende Nadeln umwandelt.

I. 0.2680 des Platinsalzes gaben 0.0416 g Platin.

II. 0.2535 g des Platinsalzes gaben bei 13° C. und 738 mm Barometerstand 18.5 ccm trockenen Stickstoff.

---

[1]) R. Nietzki, Diese Berichte XVI, 467.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$(C_{30}H_{21}N_4Cl)_2PtCl_4$	$(C_{30}H_{24}N_3ClO)_2PtCl_4$
Pt	15.52	—	15.35	— pCt.
N	—	8.86	8.72	6.51 »

Die Zusammensetzung des Chlorhydrates ist somit:

$$C_{30}H_{20}N_4 . HCl,$$

die des Platindoppelsalzes:

$$(C_{30}H_{20}N_4 . HCl)_2 . PtCl_4.$$

Die Bildung des Magdalarothes aus Amidoazonaphtalin und salzsaurem Naphtylamin hat nichts auffälliges, da sowohl Nietzki[1]) als auch Witt[2]) aus Amidoazotoluol und salzsaurem Toluidin ohne Anwendung von Oxydationsmitteln Safranin erhielten.

Der Austritt von Ammoniak bei der Bildung des Farbstoffes, welchen nach Hofmann's Angabe Martius beobachtet hat, spricht nicht im geringsten gegen diese Auffassung, wenn man bedenkt, dass die Ausbeute an Magdalaroth nur wenige Procente des erhaltenen Reactionsproductes ausmacht. Die Hauptmenge geht in violette Nebenproducte über, welche wohl unter Austritt von Ammoniak gebildete Farbstoffe der Indulinreihe enthalten.

Die verschiedene Auffassung von Hofmann wird leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass zur Zeit seiner Untersuchungen (1869) die Safranine noch nicht bekannt, dass die Rosanilinderivate die einzigen, einigermaassen studirten Farbstoffe waren und man leicht versucht war, alle neu auftauchenden Farbstoffe in diese Gruppe einzureihen.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

279. A. Schertel: Antwort auf Dr. Strohecker's Erwiderung.

(Eingegangen am 15 Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Hr. Dr. Strohecker hat in diesen Berichten XIX, 1099 gegen mein Referat über seine Analysen der »Ceritthone von Hainstadt« (diese Berichte XIX, 133 Ref.) Berufung einlegen zu müssen geglaubt, obgleich ich das Urtheil, welches jedem Leser jener Abhandlung sich aufdrängt, in die milde Form des Zweifels gefasst habe. Wie begründet seine Beschwerde ist, erhellt daraus, dass eine qualitative Untersuchung von drei verschiedenen Proben solcher Thone, welche mir durch freundliche Vermittlung zugekommen sind, keine Spur seltener Erden, die

---

[1]) Diese Berichte X, 662.
[2]) ibid. 873.

nach den Angaben des Hrn. Beschwerdeführers fast 20 pCt. des betreffenden Materials ausmachen sollen, nachzuweisen vermochte. Nun hat auch Prof. Blomstrand es für nöthig erachtet in dem soeben erschienenen Hefte des Journals für prakt. Chemie Bd. 33, 483—488 gegen den Einbruch derartiger Publicationen in unsere Literatur »ein ernstes Wort einzulegen.« Prof. Blomstrand beleuchtet das von Dr. Strohecker eingeschlagene analytische Verfahren, welches er »unbedingt viel merkwürdiger« nennt, als die analytischen Resultate, — die bituminösen Thone waren ungeglüht mit Kalilauge ausgekocht, die braune Farbe der Lösung als Beweis für Anwesenheit der Ceritoxyde betrachtet, und darum die Eigenschaften der aus der braunen Lösung erhaltenen Niederschläge als Eigenschaften der Ceritoxyde proclamirt worden u. dergl. mehr — theilt sodann die eigenen quantitativen Analysen des Hainstädter Thones mit, welche nicht die geringste Menge der seltneren Elemente aufweisen, und erklärt die ganze in Rede stehende Untersuchung für ein unlösliches Räthsel. Wenn er die Hoffnung ausspricht, dass ähnliche künftighin ausbleiben werden, so wird jeder, welcher den Originalaufsatz des Hrn. Dr. Strohecker gelesen hat, ihm auf das innigste beipflichten.

---

280. Edw. Divers: Ueber das Verhalten von seleniger zu schwefliger Säure.

(Eingegangen am 15. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im vorigen Jahre hatte ich der Gesellschaft eine von mir in Gemeinschaft mit Shimose im kaiserlichen japanischen Polytechnikum in Tokio ausgeführte Arbeit über die quantitative Trennung von Selen und Tellur mitgetheilt (eingegangen in Berlin am 27. April 1885, abgedruckt Diese Berichte XVIII, 1209). Wir hatten darin gezeigt, dass bei Abwesenheit von Salzsäure und Anwesenheit von Schwefelsäure das ganze Selen durch schweflige Säure gefällt wird, ohne dass eine Spur Tellur mitfällt.

Nun findet sich in der October-Ausgabe des Journals für praktische Chemie (Bd. 32, 390) und Aufsatz von Hans Schulze, in welchem die früher allgemein verbreitete Auffassung, dass die selenige Säure durch schweflige Säure nur bei Gegenwart von Chlorwasserstoff zu Selen reducirt werde, widerlegt wird, ohne dass dabei unserer früher veröffentlichten Untersuchung Erwähnung geschieht. Ohne hieraus

Hrn. Schulze einen Vorwurf machen zu wollen, da sein Aufsatz im Juli v. J. von Santiago de Chile abgesendet wurde, während das meinen Aufsatz enthaltende Heft der »Berichte« erst am 11. Mai ausgegeben wurde, möchte ich mir doch erlauben, unsere Priorität in Bezug auf die obige Beobachtung aufrecht zu erhalten.

Tokio, den 31. März 1886.

281. C. A. Lobry de Bruyn: Zur Darstellung von Knallquecksilber.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In dem soeben erschienenen Heft 7 der Berichte XIX, 993 beschreibt Hr. Ernst Beckmann sein Verfahren zur Darstellung von Knallquecksilber. Dieses Verfahren kann ganz gefahrlos gemacht werden dadurch, dass man eine kleine Abänderung in der Art des Operirens anbringt. Hr. Beckmann fügt zur abgekühlten Lösung von Quecksilber in Salpetersäure die abgewogene Menge Alkohol allmählich zu. Hierdurch ist man aber immer der Gefahr und Misslichkeit ausgesetzt, dass durch die heftige Oxydation des Alkohols der Inhalt aus dem Kolben geschleudert wird und die ganze Operation misslingt. Verfährt man aber derart, dass man, umgekehrt wie Hr. Beckmann, die ganze nöthige Menge Alkohol in den Kolben bringt und jetzt die Quecksilberlösung zum Alkohol fügt unter fortwährendem Schütteln, so wird man nicht nur niemals eine Bildung rother Dämpfe und also eine gefahrbietende Reaction auftreten sehen, sondern man kann auch mehrere hundert Gramm Quecksilber in einer Operation verarbeiten. Auch braucht man die Quecksilberlösung nur bis 70° abzukühlen. Die Mischung der beiden Flüssigkeiten ist wasserhell. Falls jetzt die Reaction nicht spontan anfängt, erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade, bis Bläschen sich zu entwickeln beginnen, und stellt sodann den mit einem weiten Glasrohre als Luftkühler versehenen Kolben in's Freie. Ohne dass sich jemals braune Dämpfe entwickeln, geht die Reaction ziemlich stürmisch fort, indem das Knallquecksilber sich allmählich absetzt[1]).

[1]) In einigen technischen Büchern findet man angegeben, dass man die Quecksilberlösung zum Alkohol giessen soll, ohne dass speciell darauf hinge-

Als ich auf 25 g Quecksilber 300 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.34) und 250 g Alkohol (90 pCt.) genommen, war das gebildete Knallquecksilber vollkommen weiss. Auch das im Handel vorkommende ist ganz weiss. Wenn man Retorten oder Kolben von genügend grosser Capacität wählt, kann man 300—400 g Quecksilber zu einer Operation nehmen [1]).

Den Unterschied im Verhalten der Mischungen je nach der Mischungsweise kann man zurückführen auf ähnliche Erscheinungen, welche man beim Mischen von Alkohol und Salpetersäure beobachtet. Ich habe Alkohol von 90 pCt. und Salpetersäure von 1.34 specifischem Gewicht genommen wie bei der Darstellung von Knallquecksilber. Mischt man jetzt gleiche Volumina Alkohol und Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur erstens derart, dass man den Alkohol zur Salpetersäure fügt, zweitens auf umgekehrtem Wege, so wird man bemerken, dass die ersten Mischungen weit unbeständiger sind, als die zweiten. Die ersten fangen bei 75° an sich braun zu färben, eine heftige Reaction tritt bald nachher auf. Die zweiten Mischungen bleiben gewöhnlich ungefärbt, man kann sie zum Kochen bringen, ohne dass eine heftige Reaction auftritt; zuweilen explodirt der gebildete Salpetersäureäther, wie bekannt, durch Ueberhitzung seiner Dämpfe. Folgender Versuch beweist sehr deutlich den Einfluss der Mischungsweise. Man giesse in zwei Reagenzröhrchen je eine kleine Quantität Salpetersäure und erhitze beide auf 80°. Zu einem der Röhrchen füge man einige Tropfen kalten Alkohols, es wird, wie bekannt, sogleich eine heftige Reaction eintreten unter Bildung brauner Dämpfe. Den Inhalt des anderen Röhrchens füge man umgekehrt unter Umschütteln zum gleichen Vo-

---

wiesen wird, dass hierdurch die Operation viel weniger gefahrvoll gemacht wird, so bei Hill, Notes on Explosives S. 40.

Beckmann: Die explosiven Stoffe. S. 338 u. f.

Eissler, The modern high explosives, p. 130, giebt erst an, dass man den Alkohol zur Quecksilberlösung fügen muss, beschreibt einige Zeilen weiter jedoch die umgekehrte Verfahrensart.

Upmann und von Meyer: Traité sur la poudre, les corps explosifs et la Pyrotechnie, Uebersetzung von Désortiaux, S. 743, beschreiben das Verfahren von Liebig, von Chandelon und eine in Frankreich benutzte Methode. Nach Liebig's Methode fügt man den Alkohol zur Quecksilberlösung, nach den beiden anderen verfährt man umgekehrt.

Dass man bei der fabrikmässigen Darstellung von Knallquecksilber diesen Unterschied je nach der Mischungsweise wird wahrgenommen haben, kann gewiss ausser Zweifel gesetzt werden.

[1]) Ueber die Darstellung im Grossen siehe u. a. Beckmann l. c.

Warum in einigen Fällen das gebildete Knallquecksilber weiss, in anderen grauweiss ist, ist mir unbekannt. Vielleicht ist im letzten Falle die Reaction nicht ganz beendet.

lum Alkohol; eine sichtbare Reaction und eine Färbung tritt nicht ein, auch nicht wenn man die Mischung erwärmt.

Dieses verschiedene Verhalten wird sehr wahrscheinlich von der Anwesenheit kleiner Quantitäten von salpetriger Säure und Stickstoffoxyden herrühren. Bekannt ist es, dass man bei der Darstellung von Salpetersäureäther durch zugefügten Harnstoff die anwesende oder etwa sich bildende salpetrige Säure vernichtet und hierdurch ohne Gefahr die Mischung von Alkohol und Salpetersäure destilliren kann. An diese Erscheinung anknüpfend kann man annehmen, dass in dem Falle, dass die salpetrige Säure haltende Salpetersäure zum Alkohol gefügt wird, die salpetrige Säure, welche Ueberschuss von Alkohol vorfindet, direct gebunden wird und dadurch nicht zu einer Oxydation Veranlassung geben kann. Umgekehrt jedoch, wenn man einige Tropfen Alkohol zur Salpetersäure fügt, findet dieser sich in der Gegenwart einer relativ grösseren Quantität salpetriger Säure, welche unter diesen Umständen den Alkohol oxydirt. Die Oxydation, einmal angefangen, geht, wie bekannt, heftig weiter, indem die niederen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs den Alkohol oxydiren. Darauf, dass derartige Oxydationen beim Operiren mit Salpetersäure z. B. beim Nitriren in unerwünschter Weise öfters vorkommen, braucht nicht besonders hingewiesen zu werden.

Vielleicht wird man bei der Darstellung von Knallquecksilber durch Hinzufügen einer kleinen Quantität Harnstoff jeder noch möglichen Gefahr vorbeugen können.

Helder (Niederlande), 15. Mai 1886.

---

282. Arthur Michael: Ueber einen Zusammenhang zwischen Anilidbildung und der Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei seiner schönen Untersuchung über die Mesacon- und Citraconsäuren hat Gottlieb[1]) die Bemerkung gemacht, dass eine wässrige Lösung von dem Anilinsalz der ersten Säure beim Kochen keine Veränderung erleidet, während das Anilinsalz der Citraconsäure unter gleichen Bedingungen in Wasser und Citraconanil zerfällt. Diese Thatsache schien mir auf einen Zusammenhang zwischen der Constitution dieser merkwürdigen Säuren und dem Vermögen, in Gegenwart von

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 277.

Wasser ein Anilid zu bilden, hinzudeuten, und veranlasste mich zu den folgenden Versuchen:

Bringt man eine verdünnte Lösung von Bromcitraconsäure mit Anilin im Aequivalentverhältniss zusammen, so scheidet sich sogleich eine aus kleinen, weissen, rhombischen Tafeln bestehende und bei 120° schmelzende Verbindung aus, welche das saure Anilinsalz ist. Dieses Salz ist nicht sehr beständig, denn wenn man es mit Wasser einige Stunden stehen lässt, bemerkt man, dass die weissen Täfelchen allmählich verschwinden, um ziemlich grossen, prismatischen Nadeln Platz zu machen. Diese Nadeln schmelzen bei 145° und entstehen sogleich, wenn man die heisse Lösung der Bromsäure anwendet oder das saure Salz eine Minute mit Wasser kocht, und repräsentiren das saure Anilid von der Constitution

$$C_3H_3Br\begin{cases}CO\cdots NHC_6H_5\\COOH\end{cases}.$$

Eine verdünnte Lösung der Maleïnsäure löst Anilin in der Kälte, erhitzt man diese Lösung zum Kochen, so bilden sich alsbald weisse Nadeln, welche bei 211—212° schmelzen. Diese Verbindung ist das Anilid der Maleïnsäure von der Constitution $C_2H_2\begin{cases}CONHC_6H_5\\CONHC_6H_5\end{cases}$. Nebenbei entsteht eine in Alkohol löslichere und in Alkalien unlösliche Verbindung, welche wahrscheinlich das Anil ist. Die Fumarsäure, auf ähnliche Weise behandelt, lässt sich stundenlang kochen, wenn man sorgt, dass das Anilin nicht fortgeht, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Erhitzt man ohne Kühler, so erhält man beim Concentriren allerdings einen Niederschlag, welcher aber aus Fumarsäure selbst besteht.

Dieser Unterschied findet sich bei allen Derivaten der Maleïn- und Fumarsäuren wieder. Bringt man die Brommaleïnsäure (Schmp. 128°) in concentrirter, wässriger Lösung mit Anilin im Molekularverhältniss zusammen, so scheiden sich nach kurzer Zeit Tafeln ab, welche bei 128—128½° schmelzen, in Salzsäure sich sogleich lösen und das saure Anilinsalz der Säure sind. Löst man dieses Salz in einer genügenden Menge Wasser und lässt die Lösung einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich eine krystallinische, in verdünnter Salzsäure unlösliche Verbindung aus, welche aus dem sauren Anilid der Säure besteht. Erhitzt man die Lösung des Anilinsalzes eine Minute, so scheiden sich gelbe Krystalle während des Erhitzens ab. Es sind diese Krystalle ein Gemisch von dem erwähnten Anilid und einer bromfreien Substanz, welche später beschrieben wird. Der entsprechende Versuch mit Bromfumarsäure (Schmp. 177°) liefert sogleich eine Fällung von dem sauren Anilinsalz, das bei 153—154° schmilzt und in Wasser weit unlöslicher ist als das entsprechende Salz der Brommaleïnsäure. Dieses Salz oder eine Lösung desselben erleidet beim mehrtägigen Stehen keine Veränderung;

es löst sich, vor wie nach, leicht in verdünnter Salzsäure. Erhitzt man eine wässrige Lösung des Salzes, so entsteht nach etwa 15 Minuten ein gelber, bromfreier Niederschlag, welcher sich beim weiteren Kochen vermehrt. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die aus der Weinsäure dargestellte Chlorfumarsäure. Das saure Anilinsalz derselben bildet in Wasser schwerlösliche, bei 178° schmelzende Prismen, die aus Wasser umkrystallisirt werden können und erst beim etwa viertelstündigen Kochen allmählich in die oben erwähnte, halogenfreie Substanz übergehen. Ich habe ferner einige Versuche mit der Dibrommaleïnsäure (Schmp. 120—125°) angestellt. Die wässrige Lösung des sauren Anilinsalzes giebt gleich beim Erwärmen einen gelben, bromhaltigen Niederschlag, wodurch diese Säure als ein Derivat der Maleïnsäure charakterisirt wird.

Nach diesen Versuchen ist es nun sehr leicht zu ermitteln, ob die zu untersuchende Säure der Maleïn- oder der Fumarsäurereihe angehört. Man hat nur eine geringe Quantität der Säure mit Anilin in der Kälte zu sättigen, alsdann eine gleiche Quantität von der Säure zuzusetzen und die Lösung entweder einige Tage sich selbst zu überlassen oder eine zeitlang zum Kochen zu erhitzen. Enthält die Säure Halogene, so kocht man nur ganz kurze Zeit. Wenn man auf diese Weise einen Niederschlag erhält, der sich in verdünnter Salzsäure nicht löst, hat man eine zur Maleïnsäurereihe gehörende Säure in Händen. Die Reaction ist so empfindlich, dass nur der Bruchtheil eines Grammes der zu untersuchenden Säure nöthig ist. Ich habe mir vorgenommen, die ungesättigten, mehrbasischen Säuren auf diese Weise zu untersuchen, und bin schon bei den ersten Versuchen zu interessanten Resultaten gelangt.

Erhitzt man eine wässrige Lösung gleicher Aequivalentgewichte Aconitsäure und Anilin zum Kochen, so trübt sich die Lösung nach kurzer Zeit, und beim Erkalten scheidet sich zuerst ein öliges Product, später ein krystallinischer Niederschlag aus. Diese beiden Verbindungen sind in verdünnter Salzsäure unlöslich, sind also Anilide der Aconitsäure.

Ich habe nur den krystallinischen Körper untersucht, der aber in weit untergeordneterer Menge als das Oel gebildet wird. Man krystallisirt aus heissem Alkohol und erhält strohgelbe Nadeln, die bei 215—217° schmelzen. Es ist diese Verbindung das Dianilid der Aconitsäure, und sie stimmt in ihren Eigenschaften mit dem Körper, welchen Pebal[1]) durch Erhitzen des aconitsauren Anilins erhalten hat. Auch in diesem Falle bildet sich ein amorphes Product, das mit dem oben erwähnten Oel identisch sein dürfte. Die Aconitsäure verhält sich also ganz wie die Maleïnsäure bei der Anilinreaction und gehört

[1]) Ann. Chem. Pharm. 98, 79.

offenbar zu der Maleïnsäurereihe. Beim langen Stehen einer Lösung des aconitsauren Anilins scheidet sich das in verdünnter Salzsäure unlösliche Oel aus der Lösung.

Es wurden auch einige qualitative Versuche mit der Acetylendicarbonsäure angestellt. Erhitzt man eine wässrige Lösung des sauren Anilinsalzes zum Kochen, so bildet sich ein weisser Niederschlag, allein die Reaction ist eine complicirte, da hierbei Kohlensäure entwickelt wird. Die Zersetzung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, denn wenn man jene Lösung in einem zugeschmolzenen Rohr stehen lässt, so zeigt sich ein starker Druck beim Oeffnen, und das entwickelte Gas war Kohlensäureanhydrid.

Ich beabsichtige diese Untersuchung fortzusetzen und werde auch die gesättigten Säuren in den Kreis der Untersuchung ziehen.

Tufts College, College Hill, Mass. U. S. A.

283. Arthur Michael und George M. Palmer: Ueber einen Zusammenhang zwischen Anilidbildung und der Constitution ungesättigter, mehrbasischer, organischer Säuren.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Verhalten von Bromcitracon- und Brommaleïnsäuren gegen Anilin in der Kälte, wobei die sauren Anilide dieser Säuren gebildet werden, veranlasste uns die Maleïn-, Citracon- und Itaconsäuren unter den nämlichen Bedingungen zu untersuchen.

Versetzt man die Lösung von einem Theil Maleïnsäure in 10 Theilen Wasser mit genügend Anilin, um das saure Salz zu bilden, und überlässt die Lösung einige Tage sich selbst, so bemerkt man die allmähliche Ausscheidung einer krystallinischen Verbindung, die, aus Alkohol krystallisirt, bei 207° schmilzt und Prismen bildet. Diese Verbindung hat die Constitution: $C_2H_2{<}^{CONHC_6H_5}_{COOH}$. Sie löst sich leicht in Alkalien, nicht aber in Salzsäure.

Die Citraconsäure bildet beim Kochen mit Anilin das bei 98° schmelzende Anil, wenn man dagegen jene Lösung mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlässt, so wird ganz analog der Maleïnsäure, die Citraconanilsäure ausgeschieden. Diese Verbin-

dung schmilzt bei 175° und bildet ziemlich grosse, rhombische Prismen. Man erhält sie auch als lange, biegsame Nadeln beim längeren Stehen einer verdünnten Lösung des sauren citraconsauren Anilins. Die nämliche Verbindung scheint Gottlieb [1]) erhalten zu haben, als er das Anil mit heissem Ammoniak behandelte, und alsdann das Salz mit Essigsäure fällte. Nach seinen Angaben bildet sie kleine, glänzende Krystalle.

Ein ganz ähnliches Resultat erhält man beim Stehenlassen einer wässrigen Lösung des sauren itaconsauren Anilins, wobei sich nach mehreren Tagen Krystalle von Itaconanilsäure ausscheiden. Man erhält die nämliche Verbindung in wenigen Minuten durch Kochen jener Lösung, wenn die Anilsäure beim Erkalten der Lösung fast in quantitativer Menge ausfällt. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Gottlieb beim Erhitzen des sauren itaconsauren Anilins erhaltenen überein.

Wir haben auch einige Versuche angestellt, welche zeigen, dass man die Anilinreaction zur Unterscheidung der Orthocarbonsäuren von den entsprechenden Meta- und Paraverbindungen benutzen kann.

Die Phtalsäure mit Anilin im Aequivalentverhältniss zusammengebracht, bildet das saure phtalsaure Anilin. Kocht man eine Lösung desselben, so scheiden sich nach kurzer Zeit Krystalle aus, die bei 203° schmelzen und aus Phtalanil bestehen. Man erhält ein ganz ähnliches Resultat, wenn man die wässrige Lösung des neutralen Salzes eine zeitlang zum Kochen erhält.

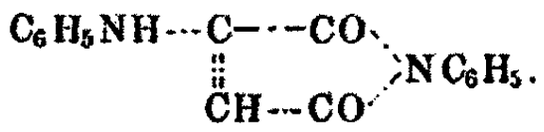
Ganz anders verhalten sich die Isophtal- und Terephtalsäuren. Erhitzt man diese Säuren mit Wasser und Anilin, im Aequivalentverhältniss, so bleiben die Säuren ganz unverändert, sie bilden aber überhaupt unter den angeführten Umständen kein Salz mit Anilin. In der Kälte scheint sich die Terephtalsäure langsam mit Anilin zu verbinden, allein beim Erhitzen mit Wasser wurde die freie Säure erhalten. Man kann demnach die Phtalsäure leicht von seinen Isomeren unterscheiden, indem man sie der Anilinprobe aussetzt, und den in der Wärme unlöslichen Niederschlag mit verdünnter Kalilauge behandelt, wobei das Anil zurückbleibt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die anderen bekannten, mehratomigen, aromatischen Säuren sich wie die Dicarbonsäuren verhalten werden. Auch darf man einen ähnlichen Unterschied bei den Sulfobenzoësäuren erwarten.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 280.

284. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung des Anilins auf die Brommaleïn- und Chlorfumarsäure.

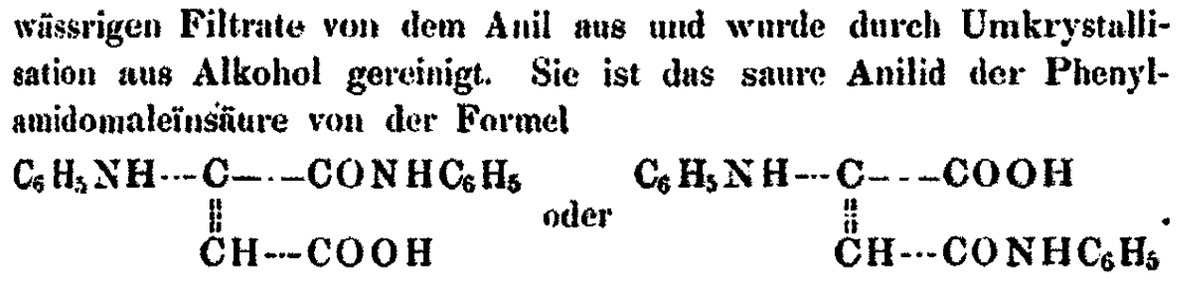
(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist in einer der vorigen Arbeiten erwähnt worden, dass beim Kochen der wässrigen Lösung des sauren, brommaleïnsauren Anilins eine bromfreie Substanz aus der Lösung sich ausscheidet. Man erhält diese Verbindung am besten, indem man nach etwa viertelstündigem Kochen abermals Anilin im Aequivalentverhältniss zusetzt. Beim weiteren Erhitzen scheiden sich in der Hitze reichliche Mengen der neuen Verbindung aus, die man heiss abfiltrirt, mit Wasser auskocht, wobei eine in heissem Wasser lösliche Substanz entfernt wird, und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das Filtrat scheidet beim weiteren Erhitzen eine weitere Quantität der gelben Verbindung ab. Man erhält hellgelbe, mikroskopische Nadeln, die bei 230° schmelzen. Diese Substanz ist das Anil der noch nicht bekannten Phenylamidomaleïnsäure und hat die Constitution



Sie löst sich erst beim mehrtägigen Stehen in Alkalien, wobei sie in Säure übergeht, mit Leichtigkeit beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien.

Die in Wasser lösliche Substanz scheidet sich beim Erkalten der wässrigen Filtrate von dem Anil aus und wurde durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Sie ist das saure Anilid der Phenylamidomaleïnsäure von der Formel



Diese Verbindung besitzt saure Eigenschaften und schmilzt bei 176°. Sie scheint bei der Behandlung des Anils mit kalter, verdünnter Kalilauge zu entstehen.

Behandelt man Brom- oder Chlorfumarsäure mit Anilin auf ähnliche Weise, so erhält man die nämlichen Verbindungen. Der einzige Unterschied ist, dass bei der Halogenfumarsäure die Substitution schwieriger vor sich geht als bei der Brommaleïnsäure.

Man hat hier ein Beispiel von dem glatten Uebergang einer Fumarsäureverbindung in ein Maleïnsäurederivat bei der Temperatur des kochenden Wassers, und die Versuche sind von Interesse, weil sie auf den innigen Zusammenhang jener isomeren Säuren hinweisen. Sie erinnern an die Versuche von Friedrich, der bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf die β-Chlorisocrotonsäure die

nämliche β-Aethoxycrotonsäure erhalten hat. Es ist wahrscheinlich, dass zwischen der β-Chlorcroton- und β-Chlorisocrotonsäure derselbe Zusammenhang existirt wie zwischen der Bromfumar- und Bromaleïnsäure. Es wird von Interesse sein, das Verhalten des Anilins gegen andere β-Halogensäuren zu untersuchen, da die β-Phenylamidosäuren wahrscheinlich durch Wasserabspaltung in Chinolinderivate sich überführen lassen werden. Versuche mit den beiden Chlorcrotonsäuren sind schon im Gange. Ein Versuch mit Phenylhydrazin zeigte, dass bei der Einwirkung desselben auf Chlorfumarsäure eine halogenfreie Substanz gebildet wird.

Tufts College, College Hill, Mass. U. S. A.

---

285. A. Michael und G. M. Browne: Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Zersetzung der $\alpha\beta$-Dibromhydrozimmtsäure mittelst Alkalien bilden sich zwei isomere Bromzimmtsäuren, und schon der Entdecker[1]) dieser Säuren hat nachgewiesen, dass die als β-Säure aufgefasste Verbindung bei der Destillation oder beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure glatt in die α-Säure umgewandelt wird. Später zeigte Barisch[2]), dass bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung der β-Säure mit Salzsäure diese Umwandlung stattfindet, also dass man den Aether der α-Säure erhält. Barisch glaubte, dass die Glaser'schen Bezeichnungen umgekehrt sein sollten, allein Plöchl[3]) hat, auf Grund einer Vergleichung mit den entsprechenden Chlorzimmtsäuren, diese Ansicht zurückgewiesen. Obwohl nach der jetzigen Theorie nur zwei Bromzimmtsäuren möglich sind und die chemischen Verschiedenheiten der Säuren sich ferner dadurch zeigen, dass die durch Addition von Brom entstehenden Tribromhydrozimmtsäuren verschiedene Körper sind, schien uns jene Umlagerung mit den angenommenen Constitutionsformeln gar nicht im Einklang, viel wahrscheinlicher schien die Annahme, dass hier ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei der Fumar- und Maleïnsäure. Darnach wäre eine der Bromzimmtsäuren das Derivat einer noch nicht bekannten Zimmtsäure und, da es wahr-

---

[1]) Glaser, Ann. Chem. Pharm. 143, 330.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. (2) 20, 182.
[3]) Diese Berichte XV, 1945.

scheinlich schien, dass die beiden Säuren α-Derivate sind, haben wir einige erfolgreiche Versuche angestellt, um die wirkliche β-Bromzimmtsäure zu erhalten. Lässt man die Phenylpropiolsäure mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure bei 0° stehen, so merkt man, dass die langen Nadeln der Säure sich allmählich in kleine Krystalle verwandeln. Nach einigen Stunden filtrirt man von der Bromwasserstoffsäure und krystallisirt aus wenig Alkohol, wobei man schon bei einer Krystallisation eine ziemlich gute Trennung der zwei gebildeten Bromsäuren erreicht. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man sie noch zweimal aus Alkohol oder einigemal aus heissem Wasser um.

Wir geben, der Uebersicht wegen, eine tabellarische Zusammenstellung der drei bekannten Monobromzimmtsäuren, woraus die Isomerie der neuen Säure klar hervortritt:

α-Säure	β-Säure	Neue Säure
Schmelzpunkt: 130—131°	120°	158.5°
Krystallisirt aus Wasser in vierseitigen, langen Nadeln.	Sechsseitige, platte Krystalle.	Lange, platte Nadeln. Aus Alkohol in rhombischen Platten.
Löslich in jedem Verhältniss in Alkohol.	Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.	Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol.
Ammoniumsalz.		
Platte Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser.	Zerfliesslich an der Luft.	Lange Nadeln. Nicht zerfliesslich und leicht löslich in Wasser.
Baryumsalz.		
Glänzende, dünne, rhombische Blättchen. Ohne Krystallwasser. Wenig löslich in kaltem Wasser.	Zerfliessliche Nadeln.	Concentrisch gruppirte Prismen. Ein Molekül Krystallwasser. Leicht löslich in kaltem Wasser.
Cadmiumsalz.		
Lange, platte Prismen.	—	Concentrisch gruppirte Nadeln.
Silbersalz.		
Glänzende Blättchen.	Kugelige, krystallinische Warzen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.	—
Bleisalz.		
Dünne, rhombische Blättchen. Kann aus Wasser umkrystallisirt werden.	Käsiger Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser.	Amorpher Niederschlag, zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der neuen Bromzimmtsäure gegen concentrirte Lösungen von Alkalien. Während die α- und β-Bromzimmtsäuren sich ohne Zersetzung in kaltem, concentrirtem

Ammoniak oder Kalilauge auflösen, wird die neue Säure momentan in ein indifferentes in Wasser unlösliches Oel zersetzt.

Aus Gründen, die in der nächstfolgenden Abhandlung besprochen werden, schlagen wir vor, die jetzt β-Säure genannte Verbindung als Allo-alphabromzimmtsäure (verkürzt etwa $\alpha\lambda.\alpha$-) und die neue Säure als β-Bromzimmtsäure zu bezeichnen. Dass das Brom wirklich die β-Stellung einnimmt, ist sehr wahrscheinlich, da in allen bisher bekannten ähnlichen Fällen bei der Addition von Bromwasserstoffsäure zu einer ungesättigten Säure immer eine β-Halogensäure entsteht.

Wie oben bemerkt worden ist, entsteht neben der neuen Bromzimmtsäure eine zweite Säure, die sich davon durch grössere Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Diese Säure ist der $\alpha\lambda.\alpha$-Bromzimmtsäure sehr ähnlich, allein sie scheint sich in einigen Eigenschaften davon zu unterscheiden. Wir kommen hierauf in einer anderen Arbeit zurück.

Die neue Bromzimmtsäure addirt Brom sehr leicht. Zur Darstellung der daraus entstehenden Tribromhydrozimmtsäure lässt man die feingepulverte Säure in Bromdämpfen so lange stehen, bis sie die berechnete Menge an Gewicht zunimmt, oder noch vortheilhafter löst man die Säure in Chloroform und setzt die theoretische Menge Brom zu der Lösung. Man erhält auf diese Weise eine Tribromhydrozimmtsäure, die verschieden ist von den zwei schon bekannten isomeren Säuren, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

α-Säure	β-Säure	Neue Säure
Schmelzpunkt: 132°	151°	148°
Schmilzt unter geringer Zersetzung.	Erstarrt nach dem Schmelzen und schmilzt wieder bei 151°.	Zersetzt sich unter Bromwasserstoff-Entwicklung. Erstarrt beim Erkalten, schmilzt aber nun unter 50°.
Glänzende, vierseitige Prismen.	Rhombische Prismen.	Trikline Prismen mit Domen.
—	—	Sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ziemlich löslich in heissem Chloroform und Benzol, weniger in kaltem, spärlich löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff.
Wird nicht beim Stehen mit Wasser zersetzt.	Wird nicht beim Stehen mit Wasser zersetzt.	Zersetzt sich nach kurzer Zeit beim Stehen mit Wasser in ein neutrales Oel.
Kann in heissem Wasser aufgelöst werden ohne Zersetzung.	Kann in heissem Wasser aufgelöst werden ohne Zersetzung.	Zersetzt sich sogleich in Berührung mit heissem Wasser.

Wir schlagen vor, die früher als β-Tribromhydrozimmtsäure bezeichnete Verbindung nunmehr Allo-alphatribromhydrozimmtsäure zu benennen.

Wie Bromwasserstoff addirt die Phenylpropiolsäure Salzsäure, um, wie es scheint, eine neue Chlorzimmtsäure zu bilden. Wir beabsichtigen diese Säure zu untersuchen, sowie in der in dieser Abhandlung angedeuteten Richtung weiter zu arbeiten.

Tufts College, Mass., U. S. A.

---

286. Arthur Michael: Zur Isomerie in der Fettreihe.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Man kann aus den in den vorangehenden Abhandlungen beschriebenen Versuchen Schlüsse ziehen, die zur Beurtheilung der Isomerie der Maleïn- und Fumarsäure von Wichtigkeit sind.

R. Fittig [1]) hat vor einigen Jahren die zuerst von Kolbe [2]) vorgeschlagenen Formeln der Maleïn- und Fumarsäure durch Versuche zu begründen versucht, indem er die leichte Additionsfähigkeit von Brom und Bromwasserstoffsäure zu der ersten Säure und Derivaten derselben, sowie bei den analogen Citra- und Itaconsäure mit der Constitution der Säuren im Zusammenhang bringen wollte. Abgesehen davon, dass viele ungesättigte Verbindungen dieselbe leichte Additionsfähigkeit zeigen, trotzdem sie analoge Constitution besitzen wie die von Fittig adoptirte Constitution der Fumarsäure, zeigte Anschütz [3]), dass die Fumarsäureäther Brom ebenso leicht addiren wie irgend eine Maleïnsäureverbindung. Ich habe auch einen Versuch gemacht, welcher zeigt, dass man auf jene Additionsfähigkeit kein allzu grosses Gewicht legen darf. Während das Itaconsäure-Anhydrid [4]) Brom mit grosser Leichtigkeit addirt, kann man das Citraconsäure-Anhydrid wochenlang mit Brom unter denselben Bedingungen stehen lassen, ohne eine Addition zu bemerken, und Fittig [5]) scheint jetzt die Meilly'-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 100.
[2]) Lehrbuch organ. Chem. 7. Aufl., II, 579.
[3]) Diese Berichte XII, 2282.
[4]) Petri, Diese Berichte XIV, 1637.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 216, 91.

sche Formel der Itaconsäure angenommen zu haben, wonach jene Säure kein zweiwerthiges Kohlenstoffatom enthält. Man hätte also gerade das Gegentheil erwarten können, wenn die leichte Additionsfähigkeit mit dem Vorhandensein eines zweiwerthigen Kohlenstoffatoms in Verbindung steht.

Es ist allgemein angenommen, dass durch die Fähigkeit der Anhydridbildung die Maleïnsäurederivate sich scharf von den Fumarsäurederivaten unterscheiden. Leider werden die Schlüsse, welche man aus solchen Versuchen ziehen kann, etwas beeinträchtigt, weil eine hohe Temperatur dazu nothwendig ist, und die Möglichkeit der Bildung eines Anhydrids der Fumarsäure, welches sogleich in das isomere und bei hoher Temperatur beständigere Maleïnsäureanhydrid übergeht, vorhanden ist. Namentlich seit Anschütz[1]) die Bildung des Itaconsäureanhydrids bei der Zersetzung der Citronensäure und den glatten Uebergang desselben in Citraconsäureanhydrid beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, bewiesen hat, kann man dies nicht abwehren. Dieser Chemiker giebt, indem er auf die leichte Anhydridbildung ein grosses Gewicht legt, der Itaconsäure die gewöhnlich für Mesaconsäure angenommene Constitution und für die Citraconsäure die Meilly'sche Itaconsäureformel. Aber es ist nicht allein die Möglichkeit einer Umlagerung vorhanden, sondern es existiren eine Anzahl organischer ungesättigter Säuren, welche sich jener Reaction ganz entziehen, da sie beim Erhitzen tiefergehende Zersetzungen erleiden. Es war also sehr wünschenswerth, dass eine Reaction aufgefunden würde, die bei niedriger Temperatur die zur Maleïnsäurereihe gehörenden Verbindungen von denen der Fumarsäurereihe unterscheiden liesse. Ich glaube, dass man aus den oben angeführten Versuchen mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen darf, dass jede ungesättigte Fettsäure der Maleïnsäurereihe, welche beim Stehen der wässrigen Lösung des sauren Anilinsalzes oder beim kurzen Erhitzen desselben in ein Anilin übergeht, eine der Maleïnsäure analoge Verbindung ist, und, wenn ein Isomeres derselben existirt, die diese Reaction nicht zeigt, man sie in die Fumarsäurereihe classificiren kann.

Bei der Anwendung dieses Satzes zur Ermittelung der Constitution der bis jetzt untersuchten Säuren geht man am besten von der Aconit- und Itaconsäure aus. Da die beiden Säuren die Anilinreaction zeigen, muss man sie zur Maleïnsäurereihe rechnen, und eine solche Gruppirung schliesst die Annahme, dass sie ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom enthalten, aus, wie aus folgender Zusammenstellung der Formeln der Citronen-, Aconit- und Itaconsäure hervorgeht:

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1541.

CH_2---COOH CH---COOH CH_2
C(OH)---COOH C---COOH C---COOH
CH_2---COOH CH_2---COOH CH_2---COOH.

Diese, die Meilly'sche Formel der Itaconsäure scheint mir die einzige bei unserer jetzigen Kenntniss mögliche Constitution, da sie wie keine andere alle bekannten Thatsachen auf einfache Weise erklärt, sowie die Beziehung zu der Aconitsäure klar hervortreten lässt.

Giebt man zu, dass diese Formeln die Aconit- und Itaconsäure repräsentiren, so wird aus einer analogen Betrachtung die Constitution der Citraconsäure klar. Sie bildet sich beim Erhitzen der Oxybrenzweinsäure[1]), über deren Constitution kein Zweifel obwaltet:

$$\begin{matrix} CH_3\text{---}C(OH)\text{---}COOH \\ \vdots \\ CH_2\text{---}COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3\text{---}C\text{---}COOH \\ \vdots\vdots \\ CH\text{---}COOH \end{matrix} + H_2O.$$

Ganz hiermit überein stimmt das Verhalten der Bromcitraconsäure gegen die Anilinprobe. Nimmt man die Fittig'sche Constitution der Citraconsäure an, so kann der Citradibrombrenzweinsäure nur die Constitution $\begin{matrix} CH_3\text{---}CH\text{---}COOH \\ \vdots \\ CBr_2\text{---}COOH \end{matrix}$ zukommen, und die daraus glatt entstehende Bromcitraconsäure kann nicht ohne Annahme einer Umlagerung anders als $\begin{matrix} CH_3\text{---}C\text{---}COOH \\ \vdots\vdots \\ CBr.COOH \end{matrix}$ aufgefasst werden. Diese Formel, nach der Fittig'schen Auffassungsweise, repräsentirt aber *eine Brommesaconsäure, allein die Säure giebt die Anilinreaction für* ein Citraconsäurederivat schon beim kurzen Stehen in der Kälte und ist sicherlich nicht ein Mesaconsäurederivat. Dass sie ein Itaconsäurederivat sei, ist auch unwahrscheinlich, da keine Analogie für einen solchen Vorgang bekannt ist.

Es bleibt nun die Mesaconsäure durch eine Constitutionsformel auszudrücken, und ich glaube, dass man sie nur durch die nämliche Constitution, welche oben für die Citraconsäure gegeben wurde, — $\begin{matrix} CH_3\text{---}C\text{---}COOH \\ \vdots\vdots \\ CH\text{---}COOH \end{matrix}$ — repräsentiren kann. Nach meiner Meinung muss man die frühere Vorstellung, dass chemisch isomere Verbindungen durch verschiedene Structurformeln repräsentirt werden müssen, rückhaltslos aufgeben, da schon zahlreiche bekannte Thatsachen das Gegentheil zeigen. Dass die Mesa- und Citraconsäure verschieden

[1]) Demarcay, Compt. rend. 82, 1337.

constituirt sind, ist fast zweifellos, aber unsere jetzigen Theorieen der Isomerie sind unfähig, diese Art der Isomerie zum Ausdruck zu bringen.

Es sind gerade die neuentdeckten Thatsachen über Isomerie in der Zimmtsäurereihe, welche geeignet sind, dies klar hervorzuheben, da sie überhaupt nur eine Auffassung zulassen. Geht man von der sicher begründeten Constitution der Zimmtsäure aus, so lassen sich nur zwei Bromderivate derselben denken, wenn man die jetzigen Theorieen der Isomerie streng beibehält, und da alle drei Bromsäuren sich glatt bei gewöhnlicher Temperatur bilden, wird es in diesem Falle nicht gelingen, die Isomerie durch entstellte Constitutionsformeln auszudrücken. Ich habe die früher als β-Bromzimmtsäure bezeichnete Säure nunmehr Allo-Alphabromzimmtsäure genannt und schlage vor, bei ähnlichen Isomerieverhältnissen, wenn eine Substanz beim Erhitzen in das beständigere Isomere übergeht, die erste Verbindung dadurch zu bezeichnen, dass man Allo- dem Namen der beständigen Verbindung vorsetzt. Man könnte demnach die Fumarsäure als Allo-Maleïnsäure bezeichnen.

Nach meiner Meinung sind neben der Maleïn- und Fumarsäure, der Citracon- und Mesaconsäure eine Anzahl gut bekannter Fälle der Alloisomerie bekannt. Vor allem hebe ich die schöne Untersuchung von Genther über Chlorcrotonsäuren hervor. Man hat allerdings der β-Chlorisocrotonsäure die Formel $CH_2 = CCl - CH_2 - COOH$ gegeben, allein der Bildung eines solchen Körpers widerspricht Alles, was man von der Abspaltung von Halogensäuren in ähnlichen Fällen kennt. Dass die beiden Säuren durch die nämliche Constitution repräsentirt werden, hat schon Friedrich[1]) aus seinen Versuchen schliessen zu müssen geglaubt. Da die β-Chlorcrotonsäure beim Erhitzen in die β-Chlorisocrotonsäure übergeht, so schlage ich vor, die erstgenannte Säure Allo-β-Chlorcrotonsäure zu nennen. Dass die Brommaleïn- und Bromfumarsäure bei der Behandlung mit Anilin denselben Körper bilden, habe ich schon hervorgehoben.

Nach C. Kolbe[2]) entsteht die gleiche Dibrombuttersäure durch Addition von Brom zu der Croton- und Isocrotonsäure; die letzte Säure wird beim Erhitzen in die erstere übergeführt. Die als Isocrotonsäure bekannte Verbindung wird besser als Allocrotonsäure bezeichnet, da der Name Isocrotonsäure eigentlich der Methacrylsäure zugehört[3]).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 362.

[2]) Journ. pr. Chem. [2] 25, 396.

[3]) Wahrscheinlich wird entweder die α- oder die Allo-α-bromzimmtsäure bei sorgfältiger Reduction eine der Zimmtsäure isomere Verbindung geben. Die Allo-α-bromcrotonsäure habe ich wahrscheinlich früher in Händen gehabt. Aus der α-Dibrombuttersäure entsteht eine α-Bromcrotonsäure, die verschieden

Es würde hier zu weit führen, auf alle schon bekannten Fälle der Alloisomerie einzugehen, ich werde aber einige derselben hervorheben. Nach dieser Auffassung sollten der Itaconsäure und Aconitsäure isomere Allo-Verbindungen existiren. Es scheint mir, dass man in der β-Trimethylendicarbonsäure von Conrad und Guthzeit (diese Berichte XVII, 1187) wirklich die Allo-Itaconsäure besitzt; sie hat also die Constitution:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ \vdots\!\!\!= \\ C\cdots COOH \\ \vdots \\ CH_2\text{--}COOH. \end{array}$$

Ueberhaupt scheint es mir, dass die von Fittig und Perkin untersuchten Einwirkungen von Alkylenhalogenen auf Natriummalonsäureäther gerade zur Bildung von alloisomeren Säuren geeignet sind. Ich bin z. B. der Ansicht, dass die sogenannte Tetramethylendicarbonsäure[1]) und die daraus erhaltenen Derivate nichts anderes als die Allo-Allylmalonsäure und die entsprechenden Allo-Derivate derselben sind.

Es ist bis jetzt nur von der Allo-Isomerie ungesättigter Verbindungen gesprochen worden, allein die Annahme derselben bei solchen Körpern nötbigt auch die gleiche Annahme bei gesättigten Verbindungen. Nimmt man z. B. die gleiche Constitutionsformel für die Fumar- und Maleïnsäure an, so werden die Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure durch die gleiche Constitution ausgedrückt. Diese Annahme ist indessen keine fernliegende, da schon bei gesättigten Verbindungen Thatsachen bekannt sind, zu deren Erklärung eine derartige Hypothese nothwendig ist. Ich hebe hier die Isomerie der Hydro- und Isohydrobenzoïne, die neulich von Otto beschriebenen isomeren

---

ist von der aus der α-β-Dibrombuttersäure erhaltenen Säure (Michael und Norton, Ann. Chem. Pharm. 2, 12). Später zeigten Erlenmeyer und Müller (diese Berichte XV, 491), dass auch etwas α-Bromcrotonsäure bei letzterer Reaction entsteht. Es sind dies gerade die Verhältnisse der analogen Reactionen in der Zimmtsäurereihe, und ich zweifle nicht daran, dass die jetzt als β-Bromcrotonsäure aufgefasste Verbindung wirklich die Allo-α-Säure ist. Es werden Versuche in meinem Laboratorium angestellt, zu den β- und Allo-β-bromcrotonsäuren zu gelangen, indem man Bromwasserstoffsäure zu Tetrolsäure und PCl_3Br_2 auf die Acetessigäther einwirken lässt. In der Acrylsäurereihe ist vielleicht ein Beispiel der Alloisomerie schon bekannt, da die aus Tribrommilchsäure-Trichloräthylidenester entstehende β-Bromacrylsäure bei 116° schmilzt, während Bandrowski eine bei 53° schmelzende isomere β-Säure bei der Addition von Bromwasserstoffsäure zu der Propiolsäure erhalten hat. Ich gedenke diese Säuren von neuem untersuchen zu lassen.

[1]) Diese Berichte XVI, 1787.

Dimethylbernsteinsäuren und die von Reimer [1]) aufgefundene Bildung von zwei Diphenylbernsteinsäuren hervor, die gleichzeitig bei der Reduction der Diphenylmaleïnsäure entstehen. Nicht minder wichtig ist die Existenz von drei isomeren Tribromhydrozimmtsäuren.

Man könnte vielleicht glauben, dass mit der Annahme der Alloisomerie die theoretische Chemie einen Rückschritt machen würde. Es ist aber sicher, dass dem Fortschritt der Chemie nicht durch allerlei unwahrscheinliche Annahmen von Umlagerungen und Constitutionsformeln, die jetzt ohne weitere Begründung häufig gemacht werden, nur weil gut ermittelte Thatsachen nicht der jetzigen Theorie der Isomerie entsprechen, gedient wird.

Tufts College, Mass., U. S. A.

---

287. Arthur Michael: Ueber die Nitrirung des Phenylhydrazins.

(Eingegangen am 17. Mai: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem Strecker und Römer [2]) und E. Fischer [3]) die Existenz von organischen Derivaten des Hydrazins bewiesen haben, kann man die Existenzfähigkeit der Urbase selbst nicht in Abrede stellen. Ich theile im Folgenden einige noch nicht vollendete Versuche mit, welche die Isolirung des Hydrazins zum Zwecke haben.

Ich habe zuerst versucht, das Nitrosobenzenyldiphenylamidin von Bernthsen [4]) zu reduciren, allein es ist mir nicht gelungen, jene Verbindung zu erhalten. Nimmt man sorgfältig getrocknetes Amylnitrit, so kann man das Benzenyldiphenylamidin stundenlang damit erhitzen, ohne eine Einwirkung zu bemerken, und selbstverständlich fand in der Kälte keine Veränderung statt. Ich vermuthe, dass Bernthsen feuchtes Amylnitrit angewendet hat, da in diesem Falle das Anilin glatt in Benzanilid und Ammoniak zerfällt. Die vermuthete Nitrosoverbindung war wahrscheinlich nicht ganz reines Benzanilid.

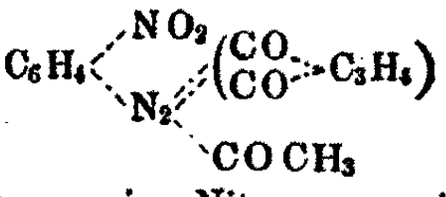
Weit hoffnungsvoller ist eine andere Reihe von Versuchen ausgefallen. Bekanntlich wird die Amidogruppe des Anilins durch Ein-

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1806.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 1871, 483.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 190, 67.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 192, 4.

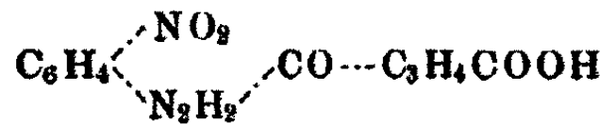
führung von Nitrogruppen dermaassen gelockert, dass das Dinitranilin beim Kochen mit Alkalien leicht in Dinitrophenol und Ammoniak zerfällt, sogar eine Nitrogruppe ist ausreichend, wenn man von den Aniliden ausgeht, da das Mononitroacetanilid und Acetnaphtalid beim Kochen mit Alkalien in Phenole und Ammoniak zerfallen. Es schien mir nicht unwahrscheinlich, dass, wenn es gelingen sollte, das Phenylhydrazin zu nitriren, man eine ähnliche Zersetzung erwarten dürfte, also die Bildung von Hydrazin und Nitrophenol.

Die Nitrirung von Phenylhydrazin machte Schwierigkeit, da selbst die zweifach substituirten Säurederivate gegen Oxydationsmittel äusserst empfindlich sind. Man erhält allerdings durch Einführung von Phenylacetazid in ein sorgfältig abgekühltes Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure ein amorphes, gelbliches Product, welches aber schon beim Stehen eine tiefgehende Zersetzung erleidet. Einen stabileren Körper erhält man durch ähnliche Behandlung des Dibenzoylderivats, man konnte jedoch auch hier kein krystallinisches Product erhalten. Es scheint, dass neben der Nitrirung im Kern auch der unbesetzte Wasserstoff der Hydraziugruppe nitrirt wird, da die zuerst entstehende Verbindung sich beim Stehen unter Gasentwickelung zersetzt. Dass aber eine Nitrirung stattfindet, beweist das Verhalten des gelben Körpers gegen Alkalien, wobei Ammoniak oder eine diesem ähnlich riechende Base abgegeben wird, ein Verhalten, welches das Urproduct nicht zeigt. Die Nitrirung gelingt vollkommen glatt, wenn man von einem Producte ausgeht, das sämmtliche Wasserstoffatome der Hydrazingruppe durch Säureradicale ersetzt enthält. Zu meinen Versuchen diente das Acetphenylcitraconazid, welches man leicht durch Kochen einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazin in Citraconsäure und Behandlung der schönen, gelben Verbindung mit Acetylchlorid erhält. Das bei 94° schmelzende Acetylderivat wird von kalter Schwefelsäure aufgenommen und fällt unverändert beim Eintragen der Lösung in Eiswasser aus. Zur Nitrirung löst man es in kalter Schwefelsäure und trägt die Lösung in ein stark abgekühltes Gemisch gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure ein. Das Product wird durch einmalige Krystallisation aus Alkohol rein erhalten und besteht aus gelblichen, bei 124° schmelzenden Prismen, welchen die Constitution



zukommt. Bemerkenswerth ist es, dass nur eine Nitrogruppe eingeführt wird, da beim Anilin unter gleichen Bedingungen ein zweifach nitrirtes Product erhalten wird. Erwärmt man den Nitrokörper einige Stunden mit einer verdünnten Lösung von Natriumbicarbonat und krystallisirt das durch Fällen mit Salzsäure erhaltene Product aus Alkohol um, so gewinnt man

orangegelbe Prismen, die bei 206—207° schmelzen und das saure Nitrophenylcitraconazid von der Constitution



repräsentiren. Durch Behandlung dieser Verbindung mit einer wässrigen Lösung von Natriumcarbonat erhält man das Nitrophenylhydrazin, eine Verbindung, die später beschrieben wird.

Das Hauptinteresse bei diesen Verbindungen ist das Verhalten gegen Alkalien. Die beiden Verbindungen lösen sich darin, und beim Kochen wird eine wie Ammoniak riechende Base entwickelt. Das Platindoppelsalz derselben krystallisirt wie das entsprechende Ammoniumsalz. Es sind indessen diese qualitativen Versuche nicht geeignet, zu entscheiden, dass die Base Ammoniak ist, da das Hydrazin wohl in seinen Eigenschaften dem Ammoniak sehr nahe stehen wird. Ich gedenke, diese Versuche über die Nitrirung aromatischer Hydrazine und Zersetzung der Nitroderivate derselben fortzusetzen.

Tufts College, College Hill, Mass. U. S. A.

---

288. Arthur Michael und Josiah P. Ryder: Zur Kenntniss der Einwirkung von Aldehyden auf Phenole.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es wurde früher gezeigt [1]), dass diese von Baeyer [2]) entdeckte Reaction nicht auf der Anwesenheit eines Wasserentziehungsmittels beruht, sondern die Harzbildung durch die geringste Spur einer Mineralsäure bewirkt wird, und dass einige dieser Harze bei Gegenwart von mehr Säure in krystallinische Verbindungen übergehen. Diese Körper zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit den natürlichen krystallisirbaren Harzen, und da die künstlichen Körper ebenfalls durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze gebildet werden, so ist diese Reaction ein Fingerzeig zum Verständnisse der Bildung solcher Körper in der Pflanzenwelt.

Das bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Resorcin erhaltene Harz sowie die daraus entstehende krystallinische Verbindung haben

---

[1]) A. Michael, Amer. Chem. Journal 5, 338.

[2]) Diese Berichte V, 25.

die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}O_4$ und entstehen nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_5CHO + 2\,C_6H_6O_2 = C_{26}H_{20}O_4 + 2\,H_2O.$$

Nach Versuchen von Baeyer haben das Harz und die Krystalle, welche bei der Einwirkung von sehr viel Salzsäure auf Bittermandelöl und Pyrogallol sich bilden, die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_7$, während sie nach Analogie mit der Resorcinreaction die Formel $C_{26}H_{20}O_6$ besitzen sollten. Bei der Wiederholung der Versuche von Baeyer fanden wir, dass beiden Körpern wirklich die Constitution $C_{26}H_{20}O_6$ zukommt, und dass das aus der krystallinischen Verbindung dargestellte Acetylderivat die Formel $C_{26}H_{14}O_6(COCH_3)_6$ besitzt. Letztere Verbindung bildet abgeschnittene Prismen. Es dürften hiernach den aus Salicylaldehyd und Pyrogallol und aus Bittermandelöl und Naphtol entstehenden Körpern die Formeln $C_{26}H_{20}O_8$ und $C_{34}H_{24}O_2$ zukommen.

Die Phenole verhalten sich sehr verschieden gegen Benzaldehyd. Die beiden Naphtole, Orcin, Phenol, Hydrochinon werden mehr oder weniger leicht schon durch Spuren von Salzsäure in harzähnliche Verbindungen übergeführt; dagegen konnten diese Körper nicht in krystallinische Isomere umgewandelt werden. Beim Eugenol findet keine Einwirkung statt, selbst wenn man concentrirte Salzsäure anwendet. Das Verhalten von Resorcin in Gegenwart einer Spur von Salzsäure lässt sich als Reaction zur Nachweisung von Aldehyden vortrefflich verwerthen. Nach unseren Versuchen hat man nur einige Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit einer alkoholischen Lösung von Resorcin und einer Spur von Salzsäure zu versetzen und eine Minute zu kochen. Wenn man nun das Product in Wasser wirft und ein Niederschlag entsteht, so enthält die untersuchte Flüssigkeit einen Aldehyd. Die Reaction hat den Vorzug vor den Hydroxylamin- und Phenylhydrazinreactionen, dass Ketone unter den angegebenen Bedingungen keine Einwirkung zeigen. Eine Flüssigkeit, welche die angegebene Reaction nicht zeigt, aber die beiden letzteren zeigt, enthält ein Keton.

Beim Erhitzen einer wässerigen Lösung von Chloralhydrat und Resorcin [1]) erhält man einen Körper, welchem die Constitution $C_8H_6O_3$ gegeben wurde. Diese Verbindung oxydirt sich sehr leicht, und man konnte sie nicht im trockenen Zustande völlig farblos erhalten. Dagegen giebt Orcin einen in Nadeln krystallisirenden Körper, welcher gegen Sauerstoff sich viel stabiler erweist, und dem die Constitution $C_{23}H_{24}O_8$ zukommt:

$$3\,C_6H_3{<}^{(OH)_2}_{CH_3} + CCl_3\cdots CH(OH)_2 = \left[C_6H_2{<}^{(OH)_2}_{CH_3}\right]_3 C\cdots CH(OH)_2 + 3\,HCl.$$

[1]) Michael und Comey, Amer. Chem. Journal 5, 349.

Mit Essigsäureanhydrid behandelt, giebt dieser Körper ein bei 185° schmelzendes Acetylderivat, welches durch Acetylirung und Wasserabspaltung entsteht und die Formel $\left[C_6H_3<\begin{matrix}(OCOCH_3)_2\\CH_3\end{matrix}\right]_3C{-}{-}CHO$ besitzt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Chloral-Resorcin-Körper eine analoge Constitution besitzt, da das daraus entstehende Acetylderivat, welches bei 100° ohne Oxydation getrocknet werden kann, bei der Analyse Zahlen liefert, welche für die analoge Formel $[C_6H_3(OCOCH_3)_2]_3C{-}{-}CHO$ sprechen.

289. Arthur Michael: Die Citraconsäure als Reagenz zur Erkennung und Scheidung der aromatischen Amine.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach Gottlieb[1]) kann die Lösung des citraconsauren Aethylanilins zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt werden, ohne dass das Salz eine Veränderung erleidet. Wenn sich die Citraconsäure demnach gegen andere primäre, aromatische Amine wie gegen Anilin verhält, konnte man vermittelst dieser Säure leicht eine Scheidung primärer von secundärer Amine bewirken. Nach Versuchen von Hrn. G. M. Palmer scheidet sich beim Erhitzen der wässrigen Lösung primärer, aromatischer Amine, welche überhaupt der Salzbildung fähig sind, mit Citraconsäure, im Verhältniss gleicher Aequivalentgewichte, ein unlösliches Anilid aus. Selbst schwache Basen, wie das Metanitranilin und die Amidobenzoësäure, die mit Essigsäure sich nicht verbinden, zeigen diese Probe. Es wurden nun Versuche angestellt, welche zeigen, dass die secundären und tertiären aromatischen Basen niemals unter den gleichen Umständen einen Niederschlag geben, dass sie sogar beim Erhitzen der Lösung jener Basen, wenn sie überhaupt flüchtig sind, leicht mit Dampf übergehen. Man kann auf diese Eigenschaften leicht eine Methode zur Erkennung und Scheidung primärer von secundären und tertiären aromatischen Basen gründen, welche an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lässt. Man hat nur das basische Gemisch in einer wässrigen Lösung der Citraconsäure zu lösen, alsdann die gleiche Quantität der Säure zuzusetzen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 292.

und in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben so lange zu erhitzen, als ein Niederschlag entsteht. Filtrirt man nach dem Erhitzen und dampft das Filtrat mit absteigendem Kühler ein, so erhält man im Destillat den sämmtlichen secundären und tertiären, basischen Antheil, vorausgesetzt, dass man die Destillation, wenn nöthig unter Erneuerung des Wassers, genügend lange fortgesetzt hat. Der geringe Rückstand, welcher zurückbleibt, ist der in Wasser lösliche Theil des Anilids. Man kann aber mittelst dieser Probe in einem Probirgläschen in wenigen Minuten erkennen, ob ein basisches Gemisch ein primäres aromatisches Amin erhält. Sind die secundären und tertiären Basen nicht mit Dampf flüchtig, so kann man eine Scheidung bewerkstellen, indem man das Gemisch der Anilide und Basen mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei die Basen in Lösung gehen und die Anilide zurückbleiben. Die Citraconsäurereaction lässt sich auch qualitativ benutzen, da die Anilide derselben sich durch scharfe Schmelzpunkte, Krystallform und schnelle Bildung beim Stehen der kalten, wässrigen Lösung in Citraconsäure unterscheiden.

Ich möchte noch einige Beobachtungen über das Verhalten organischer Säuren gegen Anilin und Mono- und Dimethylanilin hinzufügen. Anilin und Essigsäure, im Aequivalentverhältnisse, bilden eine bei gewöhnlicher Temperatur klare Lösung, die aber gegen 30° sich zu trüben anfängt. Die Trübung vermehrt sich bis gegen 50°, vermindert sich aber von 50—60° an Deutlichkeit, und beim weiteren Erhitzen wird die Lösung wieder klar. Beim Abkühlen findet die umgekehrte Erscheinung statt [1]). Es müssen spätere Versuche zeigen, ob die Erscheinung eine Eigenschaft des reinen Anilins ist, oder durch kleine Mengen einer fremden Substanz veranlasst wird. Setzt man wenig Wasser zu Anilinacetat, so zeigt die Lösung saure Reaction und scheidet eine kleine Quantität eines Oeles ab, das sich in etwa dem dreifachen Volumen des angewandten Anilinacetats auflöst; beim Erwärmen bedarf es viel weniger Wasser. Es scheint auch dieser Versuch auf eine Verunreinigung des Anilins durch eine schwächere Base hinzudeuten, welche ich zu isoliren versuchen werde. Erhitzt man die klare Lösung des Anilinacetats, so geht zuerst Anilin, alsdann eine neutrale Lösung, die Anilin und Essigsäure enthält — also eine Lösung des Anilinacetats sein dürfte — und zuletzt Essigsäure über. Dasselbe Verhalten zeigt das Anilin mit allen anderen organischen Säuren mit Ausnahme derer, mit welchen es, unter diesen Umständen, fähig ist Anilide zu geben. Ganz anders verhalten sich Lösungen des essigsauren Monomethyl-, Dimethyl- und Aethylanilins. Diese Salze zeigen nicht die

[1]) Das reine Anilin von Kahlbaum, sowie von Schuchardt zeigte diese Erscheinung. Eine wässrige Lösung des Anilins bleibt vollkommen klar beim Erwärmen.

Erscheinung der Trübung beim Erwärmen. Setzt man ein wenig Wasser, etwa das gleiche Volumen, zu, so werden sie fast vollständig in Essigsäure und freie Base zersetzt. Man kann diese Eigenschaft zur Trennung secundärer und tertiärer aromatischer Basen von primären Basen benutzen. Es wird das basische Gemisch in Eisessig gelöst, man nimmt einen Ueberschuss an Säure, setzt alsdann das dreifache Volumen Wasser hinzu, erhitzt es zum Kochen und filtrirt es heiss. Die in Lösung bleibende primäre Base ist wahrscheinlich mit geringen Mengen secundärer und tertiärer Basen verunreinigt.

Einige Versuche über das Verhalten von Basen der Fettreihe gegen die Citraconsäure zeigten, dass die sauren Salze des Mono-, Di- und Triäthylamins beständige Verbindungen sind. Sie erleiden also keine Zersetzung beim Eindampfen mit Wasser. Man erhält einen Niederschlag ebensowenig beim Erhitzen einer Lösung des sauren citraconsauren Glycins. Die Asparaginsäure verbindet sich überhaupt nicht mit organischen Säuren[1]).

---

290. A. Michael und G. M. Browne: Ueberführung der α-Bromzimmtäther in Benzoylessigäther.

(Eingegangen am 17 Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Mit der Ortsstellung des Broms in den Bromzimmtsäuren beschäftigt schien uns die Einwirkung der Schwefelsäure in der Kälte ein Mittel zu diesem Ziele zu gelangen. Bekanntlich zeigte Oppenheim[2]) dass das β-Chlorpropylen mit Schwefelsäure behandelt in Aceton übergeht, und später zeigten Friedel und Balsohn[3]), dass α-Bromstyrol auf ähnliche Weise in Acetophenon überführt werden kann.

Löst man den α-Bromzimmtäther in concentrirter Schwefelsäure und bringt die Lösung in eine grosse Menge abgekühlter Schwefelsäure, so bemerkt man sogleich die Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Nach mehrstündigem Stehen giesst man, sobald die Entwickelung

---

[1]) Die Darstellung dieser Säure geschieht am besten durch Erhitzen des Asparagins mit Alkalien, bis kein Ammoniak mehr abgeht, und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Essigsäure, wobei die Asparaginsäure ausfällt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Spl. 6, 365.

[3]) Bull. soc. chim. 32, 614.

nicht mehr merklich ist, das Product in Eiswasser und erhält dabei ein Oel, welches aus unverändertem Aether und Benzoylessigäther besteht. Zur Trennung behandelt man es mit 3 procentiger Kalilösung, wobei der Benzoylessigäther in Lösung geht und beim Ansäuren dieser Lösung ausfällt. Er ist durch seine Eigenschaften erkannt worden.

Dieser Versuch erschien uns zuerst als beweisend für die Constitution der α-Bromzimmtsäure:

$$C_6H_5\cdots CBr{=}CH\cdots COOC_2H_5 + H_2O$$
$$= C_6H_5\cdots C\langle^{OH}_{Br}\cdots CH_2\cdots COOC_2H_5$$
$$C_6H_5\cdots C\langle^{OH}_{Br}\cdots CH_2\cdots COOC_2H_5$$
$$= C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2\cdots COOC_2H_5 + HBr.$$

Bei weiterer Ueberlegung aber kamen wir zum Schluss, dass man die Reaction auf eine andere Weise auslegen kann, wobei die Säure als ein α-Derivat aufgefasst wird:

$$C_6H_5\cdots CH{=}CBr\cdots COOC_2H_5 + H_2O$$
$$= C_6H_5\cdots CHOH\cdots CHBr\cdots COOC_2H_5$$
$$C_6H_5\cdots CHOH\cdots CHBr\cdots COOC_2H_5$$
$$= C_6H_5\cdots COH{=}CH\cdots COOC_2H_5 + HBr$$
$$C_6H_5\cdots COH{=}CH\cdots COOC_2H_5$$
$$= C_6H_5\cdots CO\cdots CH_2\cdots COOC_2H_5$$

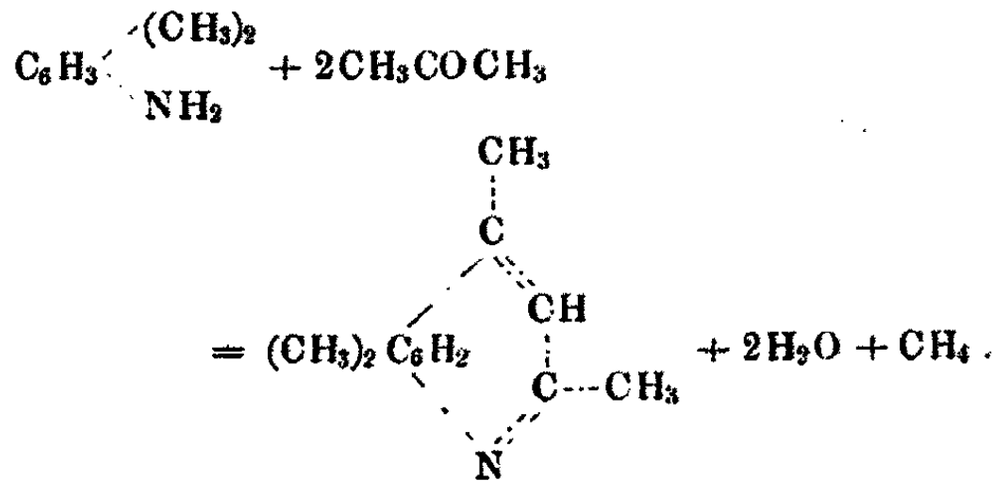
Der Versuch mit α-Bromstryol, $C_6H_5\cdots CH\cdots CHBr$, lässt sich auf ähnliche Weise zur Bildung des Acetophenons erklären. Friedel und Balsohn glaubten, die Annahme machen zu müssen, dass ein Gemisch der α- und β-Bromstyrole bei der Zersetzung des Styrolbromids sich bilde.

Wir gedenken die Einwirkung der Schwefelsäure auf andere, insbesondere Brommaleïn- und Fumarsäureäther, ungesättigte Halogensäuren fortzusetzen.

291. J. Levin und P. Riehm: Ueber ein Tetramethylchinolin.

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

Mit dem weiteren Studium der Reaction reiner Ketone auf Amidokörper beschäftigt, haben wir bei 56.5° siedendes Aceton, welches aus trockener Bisulfitverbindung dargestellt war, auf *m*-Xylidin zur Einwirkung gebracht. Es entsteht hierbei als Hauptproduct unter Austritt von Sumpfgas und Wasser ein Tetramethylchinolin,



Die neue Chinolinbase ist fest und kann aus Aether, in welchem sie leicht löslich ist, in wohlausgebildeten, tafelförmigen Krystallen von rein weisser Farbe erhalten werden. Das Tetramethylchinolin schmilzt bei 84° und siedet unzersetzt bei 284—285° (uncorr.). Es besitzt einen angenehm aromatischen Geruch. Die Salze zeigen alle für die Chinolinkörper im Allgemeinen charakteristischen Eigenschaften, so besonders eine starke Fluorescenz ihrer Lösungen und einen intensiv bittern Geschmack.

Das saure, schwefelsaure Salz krystallisirt in langen, feinen Nadeln von rein weisser Farbe: es ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Aus letzterem wurde es durch Ueberschichten mit Aether krystallisirt erhalten. Das Salz enthält kein Krystallwasser, es zersetzt sich theilweise beim Erhitzen bei 235° und schmilzt dann bei 243°.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab 34.46 und 34.30 pCt., während sich für $C_{13}H_{15}N, H_2SO_4$ 34.63 pCt. berechnen.

Das saure, chromsaure Salz wurde aus der wässrigen Lösung des schwefelsauren Salzes durch Fällen mit saurem, chromsaurem Kali erhalten. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich und krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in centimeterlangen, feinen, dunkel orangegelben Nadeln. Das Salz zersetzt sich beim Stehen am Licht etwas und färbt sich dabei dunkler.

Der Elementaranalyse unterworfen (Stickstoff gasförmig bestimmt) ergab es:

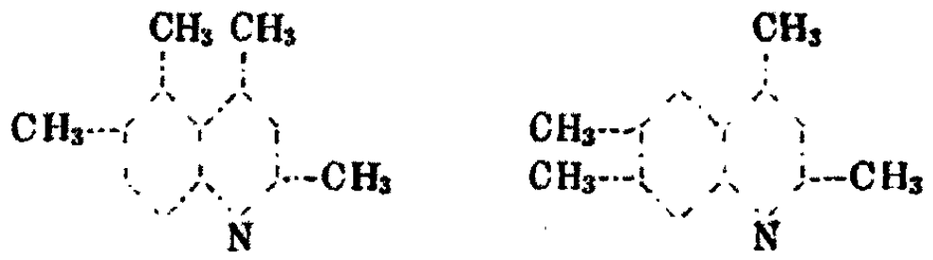
	Berechnet für $(C_{13}H_{15}N)_2H_2Cr_2O_7$	Gefunden I.	II.	III.	
C	52.96	52.72	52.84	—	pCt.
H	5.10	5.42	5.25	—	»
N	4.76	—	—	5.06	»

Das Chlorhydrat wurde aus reiner Base auf Zusatz von Salzsäure erhalten und durch Sublimation gereinigt. Es resultiren auf diese Weise feine, weisse Nädelchen, welche in Wasser und in Alkohol ungemein leicht löslich sind.

Ein Platindoppelsalz wurde aus dem Chlorhydrat durch Zusatz von Platinchlorid als hellgelber, schwer löslicher Niederschlag erhalten. Eine Platinbestimmung ergab

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_{15}N, HCl)_2PtCl_4$
Pt	24.85	24.93 pCt.

Wennschon durch die Bildungsweise des Tetramethylchinolins die Stellung der beiden im Pyridin befindlichen Methylgruppen ausser Frage gestellt ist (α-γ-Stellung), so sind für die im Benzolkern enthaltenen Methylgruppen immerhin noch zwei Gruppirungen möglich, je nachdem der Pyridinring nach dem mittelständigen oder nach dem Kohlenstoffatom geschlossen ist, welches sich zu den beiden Methylgruppen in der Meta- resp. Parastellung befindet:



Welche von diesen beiden Formeln die richtige ist, wollen wir noch unentschieden lassen.

Das Tetramethylchinolin entsteht bei unserem Verfahren in einer Ausbeute von circa 30 pCt. der theoretischen. Konnten wir bisher die Ausbeute von Dimethylchinolin bei der Einwirkung von reinem Aceton auf Anilin nur auf circa 3 pCt. bringen, so dass es zweifelhaft erschien, ob die Reaction reiner Ketone auf aromatische Amidokörper unter Austritt von Sumpfgas nur eine nebensächliche wäre, so ist jetzt durch obige Versuche der Beweis erbracht, dass diese Reaction vollständig regulär verläuft.

Chem.-techn. Laboratorium (Prof. Engler) der techn. Hochschule Karlsruhe.

292. H. B. Hill: Ueber Dibromacrylsäuren. (Eine Berichtigung.)

(Eingegangen am 20. Mai.)

Im 5. Hefte Dieser Berichte XIX, 536, beschreibt Herr J. Stolz einige substituirte Acrylsäuren und sucht die Structur einer derselben zu bestimmen, indem er sie in »die bekannte bei 86° schmelzende Dibromacrylsäure« überführt. Obwohl Herr Stolz meine früheren Arbeiten über denselben Gegenstand citirt, so hat er doch einige meiner Angaben, welche in dieser Beziehung nicht ohne Werth waren, offenbar ganz übersehen. Ich sehe mich um so mehr verpflichtet, auf diesen Irrthum aufmerksam zu machen, da die in Betracht kommenden Thatsachen in Beilstein's Handbuch (2. Aufl., S. 471 u. 472) ebenfalls unrichtig gegeben werden.

Es sind zwei verschiedene Dibromacrylsäuren bis jetzt bekannt. Die eine wurde zuerst von O. R. Jackson und mir[1]) aus der Mucobromsäure erhalten, später von Michael und Norton[2]), sowie von Mauthner und Suida[3]) aus der α_2-β-Tribrompropionsäure dargestellt, und endlich von Andrews und mir[4]) aus derselben Säure, sowie aus der isomeren α-β_2-Tribrompropionsäure gewonnen. Die Identität der Säuren verschiedenen Ursprungs ist von Andrews und mir auf das Bestimmteste bewiesen. Die zweite Säure wurde zuerst von Fittig und Petri[5]) aus Tribrombernsteinsäure gewonnen, später von mir[6]) aus Brompropiolsäure und Bromwasserstoffsäure dargestellt und von Mabery und mir[7]) genauer studirt. In der von Herrn Stolz citirten Mittheilung[8]) werden die beiden Säuren erwähnt und die Structur derselben besprochen. Es heisst nämlich (S. 659):

»Wenn man also die Ansicht hegt, dass nur zwei disubstituirte Acrylsäuren überhaupt denkbar seien, so darf man den aus Mucochlor- resp. Mucobromsäure stammenden Säuren die Constitution $CHX{=}CX{-}COOH$ beilegen, während der aus Chloralid und Tribrombernsteinsäure dargestellten die Formel $CX_2{=}CH{-}COOH$ zukommt.«

Die Annahme, dass überhaupt nur zwei Dibromacrylsäuren denkbar seien, schien mir damals wie auch heute eine ganz willkürliche.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1673. Proc. Amer. Academy XVI, 192; XVII, 125.
[2]) Amer. Chem. Journ. II, 18.
[3]) Sitzungsber. d. k. k. Akademie Wien LXXXIII, 273—.
[4]) Diese Berichte XIV, 1676. Proc. Amer. Academy XVII, 133—.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 195, 70.
[6]) Diese Berichte XII, 660.
[7]) Proc. Amer. Academy XVI, 211.
[8]) Diese Berichte XII, 658.

Erst nachdem Andrews und ich[1]) gezeigt hatten, dass die eine Dibromacrylsäure keine freien Valenzen enthielt, und Erlenmeyer[2]) die Identität der α- und β-Bromacrylsäuren von Tollens bewiesen hatte, konnte ich an der Richtigkeit der oben gegebenen Structurformeln nicht mehr zweifeln.[3])

Der Schmelzpunkt der beiden Säuren liegt zufällig bei derselben Temperatur[4]), 85—86°, die sonstigen Eigenschaften derselben lassen jedoch keinen Zweifel an ihrer Verschiedenheit zu. Es sei mir nur noch erlaubt, einige früher gegebenen Zahlen an dieser Stelle zusammenzustellen.

	α-β-Dibromacrylsäure	β-Dibromacrylsäure	
	H.	H. u. M.	J. u. P.
Schmelzpunkt	85—86°	85—86°	85—86°
100 Theile der wässerigen Lösung enthalten . . .	4.92 (18°)	2.98 (20°)	3.56 (20°)
Das Barytsalz enthält . .	H_2O	$2H_2O$	$2^1/_2H_2O$
100 Theile der wässerigen Lösung enthalten . . .	5.91	11.22	—
Das Calciumsalz enthält . .	$3H_2O$	$3^1/_2H_2O$	$3^1/_2H_2O$.

Harvard College, Cambridge, U. S. A., den 3. Mai 1886.

[1]) Diese Berichte XII, 658.
[2]) Diese Berichte XIV, 1867.
[3]) Proc. Amer. Academy XVII, 150.
[4]) Auf eine solche zufällige Uebereinstimmung legt man zuweilen ein grosses Gewicht. In Beilstein's Handbuch (2. Aufl., S. 472) wird die Identität der von Andrews und mir beschriebenen bei 118° schmelzenden α-β_2-Tribrompropionsäure mit der bei derselben Temperatur schmelzenden Tribromacrylsäure vermuthet. Da diese Tribrompropionsäure aus der α-β-Dibromacrylsäure durch die Anlagerung von Bromwasserstoffsäure gebildet wurde und ausserordentlich leicht in ihre Generatoren wieder zerfiel, ist diese Vermuthung wenigstens eine ziemlich gewagte zu nennen. Uebrigens wird die Tribromacrylsäure von kochender alkoholischer Kalilauge nur äusserst langsam angegriffen.

293. Ossian Aschan: Ueber die Einwirkung von Rhodanammonium und Rhodankalium auf *o*-Phtalsäure.

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

Nach Letts[1]) wirkt das Rhodankalium auf Fettsäuren beim Erhitzen unter gleichzeitiger Bildung von Säure-Amiden und -Nitrilen ein. Dagegen geben aromatische Säuren unter denselben Bedingungen nur die entsprechenden Nitrile. Kekulé[2]) hat später das Verhalten der Benzoësäure gegen Rhodanammonium und Rhodankalium bei höherer Temperatur untersuchen lassen und gefunden, dass dieselbe beim Erhitzen mit Rhodankalium Benzonitril giebt, während sie mit Rhodanammonium in Benzamid ohne gleichzeitige Bildung von Benzonitril übergeht.

Die von Letts und Kekulé in dieser Richtung untersuchten Säuren waren sämmtlich einbasisch. Weil das Verhalten einer zweibasischen Säure unter diesen Bedingungen einiges Interesse beanspruchen konnte, nahm ich die Untersuchung der Reaction der *o*-Phtalsäure mit den beiden Rhodansalzen vor.

Zuerst wurde ein gleichförmiges Gemenge von gleichen Theilen Phtalsäure und Rhodanammonium in einen Kolben gebracht, der im Oelbade erhitzt wurde. Bei 130° schmilzt die Masse, und bei weiterer Wärmezufuhr beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Die Temperatur wird bei 150—160° gehalten. Nach einigen Minuten erstarrt das Product plötzlich zu einer porösen, gelblichen Krystallmasse. Der Kolben wird jetzt aus dem Oelbade entfernt. Nach dem Erkalten wird die feste Masse zweimal mit Wasser ausgekocht und dann von der gelben Lösung abfiltrirt. Die noch gelblich gefärbte, krystallinische Masse auf dem Filtrum wird in 40—50 procentiger kochender Essigsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich die erhaltene Verbindung in zolllangen, feinen Nadeln aus, die Glasglanz besitzen. Um dieselbe ganz rein und farblos zu bekommen, wird sie aus viel kochendem, mit wenig Essigsäure versetzten Wasser umkrystallisirt, oder aber man versetzt ihre heisse, alkoholische Lösung mit ein wenig Silbernitratlösung, welche die noch anhängenden Verunreinigungen zersetzt; nach dem Abfiltriren des abgeschiedenen, flockigen Niederschlages krystallisirt die Verbindung reinweiss aus. Sie besitzt einen Schmelzpunkt von 228—229°. Die Analyse gab die Zahlen:

	Ber. für $C_8H_5NO_2$	Gefunden
C	65.30	65.13 pCt.
H	3.40	3.57 »
N	9.52	9.71 »

[1]) Diese Berichte V, 669.
[2]) Diese Berichte VI, 112.

Die durch Schmelzen von Phtalsäure und Rhodanammonium erhaltene Verbindung ist somit Phtalimid. Ihre Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse stimmen vollständig mit denen des Phtalimids überein. Sie löst sich leicht in Kalilauge, und die Lösung giebt mit Baryumchlorid einen krystallinischen, wasseranlöslichen Niederschlag. Das Silbersalz fällt in kleinen Schuppen beim Versetzen ihrer heissen, alkoholischen Lösung mit Silbernitrat, nachdem man ein paar Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, aus. Sie sublimirt in glänzenden Blättern. Die Ausbeute beträgt 92 pCt. der theoretischen an rohem Phtalimid.

Zu den früher bekannten Kennzeichen des Phtalimids will ich einige neue zufügen. Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Eisessig und scheidet sich beim Erkalten wieder in flachen Prismen mit schräg abgestumpften Enden aus. Es ist ferner fast unlöslich in Benzol und ganz unlöslich in Ligroïn. Nach längerem Kochen mit concentrirter Salzsäure geht es in eine bei 204° (uncorr.) schmelzende Säure über, die aus Wasser in glänzenden Blättern oder Prismen krystallisirt. Eine Analyse des Silbersalzes dieser Säure ergab ihre Identität mit Phtalsäure.

Ber. für $C_6H_4(COO.Ag)_2$		Gefunden
Ag	56.84	56.85 pCt.

Ferner habe ich gefunden, dass Phtalimid, mit concentrirtem Ammoniak übergossen, nach 1—2stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ in eine Substanz übergeht, die sich als schweres Krystallpulver auf dem Boden des Gefässes absetzt. Unter dem Mikroskop zeigt sich dieses aus lauter kleinen, wohl ausgebildeten Rhomboëdern bestehend, die stark lichtbrechend sind. Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser oder Alkohol, geht aber beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln unter Rückbildung von Phtalimid in Lösung. Kochende Salzsäure bewirkt diese Umwandlung schneller. Kalilauge wirkt nicht in der Kälte darauf, beim Kochen löst sie ihn aber unter Ammoniakentwicklung auf. Eine Stickstoffbestimmung ergab die Zahlen:

Ber. für $C_6H_4(CO.NH_2)_2$		Gefunden
N	17.07	17.33 pCt.

Wie die Analyse zeigt, liegt hier das Phtalyldiamid vor, das Wislicenus[1]) bei der Einwirkung von überschüssigem, alkoholischem Ammoniak auf Phtalylmalonsäureester als schweres Krystallpulver erhielt, das in Alkohol und Wasser sehr schwer löslich, durch Erhitzen für sich oder mit Wasser oder Alkohol sich in Ammoniak und Phtalimid spaltet. Soviel aus diesem kurzen Referate hervorgeht, die

[1]) Diese Berichte XVII, R. 530.

Originalabhandlung[1]) stand mir nicht zur Verfügung, stimmen diese Eigenschaften mit denen der oben beschriebenen Verbindung überein.

Die Leichtigkeit, womit das Phtalimid in das Phtalyldiamid übergeht, welches durch seine Krystallform ohne Schwierigkeit erkannt wird, kann als charakteristische Reaction für jenes benutzt werden. Zu diesem Ende wird eine geringe Menge der fraglichen, in ein Probirröhrchen eingeführten Substanz mit concentrirtem Ammoniak übergossen, dieses gelinde erwärmt und bei Seite gestellt; nach ¼ bis ½ Stunde ist das Phtalimid in ein schweres Pulver verwandelt, welches sich unter dem Mikroskope aus wohl ausgebildeten Rhomboëdern bestehend zeigt. Auch stark verunreinigtes Phtalimid zeigt die Reaction mit genügender Schärfe.

Schliesslich habe ich das Acetylderivat des Phtalimids dargestellt, das meines Wissens nach nicht bekannt ist. Das Phtalimid tauscht nur mit Schwierigkeit sein Imidwasserstoffatom gegen die Acetylgruppe aus. Nach 12stündigem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unter Rückfluss war noch ein Theil des angewandten Phtalimids unangegriffen, und auch nach längerem Erhitzen scheint die Umsetzung nicht vollständig zu sein. Beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit krystallisirt die Acetylverbindung aus dem überschüssigen Anhydrid in grossen, pyramidenförmigen Krystallen aus. Diese werden mittelst der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit und in kochendem absolutem Alkohol gelöst. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in grossen Krystallen, anscheinend von prismatischem Habitus, aus, die sich aber unter dem Mikroskope aus Oktaëdern bestehend zeigen. Um die Acetylverbindung ganz farblos und frei von anhängendem Phtalimid zu bekommen, wird sie noch ein paar Mal aus absolutem Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Die Analyse gab die Zahlen:

Ber. für $C_8H_4NO_2 . C_2H_3O$	Gefunden
N 7.41	7.56 pCt.

Das Acetphtalimid ist eine etwas unbeständige Verbindung. Es wird von Alkalien schon in der Kälte in Essigsäure und Phtalimid gespalten; dieselbe Umwandlung erfolgt schon beim Kochen mit Wasser und selbst mit kochendem 96 procentigem Alkohol. Beim Erhitzen im Capillarrohr fängt die Verbindung bei 132° an zu schmelzen und verflüssigt sich gänzlich bei 135°. Schon bei 100° wird sie beim längeren Erhitzen zersetzt. Acetphtalimid ist unlöslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol oder Eisessig. In kochendem Eisessig oder Benzol ist es sehr löslich, schwer löslich in Aether, unlöslich

[1]) Sitzungsber. Akad. Wissensch. München 1884, 217–225.

in Ligroin. Aus Benzol oder kaltem Alkohol krystallisirt es in hübschen Octaëdern.

Die Untersuchung des Verhaltens der *(o-)* Phtalsäure gegen Rhodankalium hat Folgendes ergeben. Es wurden zu dem Ende gleiche Theile dieser Substanzen in einem Kolben im Oelbade erhitzt. Die Masse schmilzt bei 170°, und bei 200° beginnt eine Gasentwickelung. Nach längerem Erhitzen auf diese Temperatur wurde der Kolben erkalten gelassen, die gelbgefärbte Reactionsmasse mehrmals mit Wasser ausgekocht und in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die erhaltene Verbindung in langen, etwas gelbgefärbten Nadeln aus, welche die Eigenschaften des Phtalimids zeigen. Sie schmelzen bei 228—229° und gehen, mit Ammoniak übergossen, in Phtalyldiamid über, das durch seine charakteristische Krystallform erkannt wurde.

Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, dass die *(o-)* Phtalsäure sowohl auf Rhodanammonium als auf Rhodankalium unter Bildung von Phtalimid einwirkt. Es ist jedoch nicht unmöglich, dass auch in dem letzten Falle das Nitril der Phtalsäure gebildet wird, dass diese Verbindung aber unbeständig ist und bei der hohen Temperatur in Phtalimid übergeht.

Hier sei noch erwähnt, dass Phtalsäureanhydrid beim Kochen mit Rhodanammonium in alkoholischer Lösung in ein dickflüssiges Oel übergeht, das noch nicht näher untersucht, beim Destilliren in Aethylmercaptan und Phtalsäureanhydrid zerfällt.

---

294. Ossian Aschan: Ueber freie Phtalaminsäure.

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

Durch die vorige Untersuchung in Besitz einer Menge reinen Phtalimids, habe ich Versuche zur Herstellung der freien Phtalaminsäure, die bisher nur in ihren Salzen bekannt gewesen ist, gemacht. Es ist nämlich auffallend, dass diese Verbindung nicht im freien Zustande existirt, obwohl z. B. die freie Succinaminsäure, welche in mehr als einer Hinsicht derselben gleicht, erhalten worden ist.

Früher haben Laurent [1]), Landsberg [2]) und Kuhara [3]) Versuche in dieser Richtung gemacht. Der Erstgenannte stellte das Am-

[1]) Jahresber. 1847—48, 589.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 215, 198.
[3]) Americ. chem. Journ. III, 29.

moniumsalz der Phtalaminsäure durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Phtalsäureanhydrid mit Ammoniak dar. Um die freie Säure zu erhalten, wurde die Lösung des Salzes mit Bleiacetat gefällt, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Lösung auf dem Wasserbade eingeengt. Die freie Säure wurde aber nicht erhalten, sie hatte 1 Molekül Wasser aufgenommen und war in saures phtalsaures Ammonium übergegangen. Landsberg stellte hingegen eine Lösung der freien Säure durch Umsetzung des Silbersalzes der Phtalaminsäure mit der berechneten Menge Salzsäure dar. Erst nach längerem Verdunsten schieden sich aus der klaren Lösung prismatische Krystalle ab, die mit Kalihydrat in der Kälte Ammoniak entwickelten und mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid gaben, die nichts anders als phtalsaures Ammonium waren. Kuhara's Abhandlung hat mir nicht zur Verfügung gestanden; aber auch ihm scheint es nicht gelungen zu sein, die freie Phtalaminsäure zu erhalten.

Wie aus diesen früheren Versuchen hervorgeht, erleidet die Phtalaminsäure leicht eine Umwandlung, indem sie Wasser aufnimmt und in Phtalsäure übergeht. In Berücksichtigung dessen musste man das schnelle Abscheiden der Säure, wenn sie überhaupt in freiem Zustande darstellbar wäre, begünstigen und eine längere Berührung derselben mit Wasser, besonders bei höherer Temperatur, verhindern. Dies könnte man derart erreichen, dass man dieselbe aus einer concentrirten Lösung irgend eines ihrer Salze abschied und möglichst schnell abfiltrirte. Es hat sich in der That gezeigt, dass die Darstellung der Phtalaminsäure beim Einhalten dieser Bedingungen keine besonderen Schwierigkeiten darbietet.

Statt das Phtalimidkalium zuerst herzustellen und dieses nachher durch anhaltendes Kochen mit Wasser in phtalaminsaures Kalium überzuführen, wie es Landsberg (a. a. O.) gemacht hat, stellte ich mir gleich eine concentrirte Lösung von phtalaminsaurem Kalium durch Einwirkung von 25 procentiger Kalilauge auf Phtalimid dar. Völlig reines und farbloses Phtalimid wird mit einem Ueberschusse von Kalilauge übergossen und die Lösung im geschlossenen Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis eine Probe nach dem Neutralisiren mit Salzsäure kein Phtalimid mehr in langen Nadeln abscheidet; die Umsetzung ist in 1 — 2 Stunden vollendet. Zu der Lösung, die jetzt ausser der überschüssig zugesetzten Kalilauge nur phtalaminsaures Kalium enthält, wird darauf concentrirte Salzsäure in geringem Ueberschusse zugesetzt. Nach einigen Minuten zeigen sich die ersten Krystalle der Phtalaminsäure auf der Oberfläche der Lösung; sie nehmen allmählich an Grösse und Menge zu, und nach ein Paar Stunden ist die Krystallisation zu Ende. Wenn man weniger auf Aussehen als auf Reinheit des Präparates sieht, so kann man die

Krystallisation durch Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab beschleunigen. Es scheidet sich dann die Verbindung binnen 5 Minuten als feines, weisses Krystallpulver aus. Ein Theil davon bleibt jedoch immer in Lösung, weil die Phtalaminsäure etwas löslich in kaltem Wasser ist. Das Krystallpulver wird möglichst vollständig von der Mutterlauge mittelst Saugpumpe abfiltrirt und auf dem Filtrum mit kaltem Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction mit Silberlösung mehr giebt, worauf es nach vollständigem Auspressen zwischen Filtrirpapier über Schwefelsäure getrocknet wird. Nach dem Trocknen ist das Präparat rein, wie folgende Elementaranalyse zeigt.

Berechnet für $C_8H_7NO_3$		Gefunden
C	58.18	57.90 pCt.
H	4.24	4.25 »
N	8.48	8.60 »

Ich habe noch das Silbersalz analysirt; es wurde nach dem Lösen der Säure in der äquivalenten Menge Ammoniak und Uebersättigen der Lösung mit Alkohol und nach Zusatz von der berechneten Menge Silbernitratlösung in achtseitigen, glänzenden Blättern erhalten, die dem von Landsberg (a. a. O.) dargestellten Silbersalze der Phtalaminsäure zu gleichen scheinen. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_8H_6NO_3Ag$	Gefunden I.	II.
Ag	39.70	39.54	39.66 pCt.

Die Phtalaminsäure ist in trockner Luft ganz beständig; das zur Analyse angewandte Präparat war eine Woche alt. Sie schmilzt bei 148—149°. Beim Erhitzen auf einige Grade über den Schmelzpunkt giebt sie Wasser ab und geht in Phtalimid über. Um diese Reaction festzustellen, wurde eine Probe der Phtalaminsäure im Oelbade auf 155° so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr entweicht und die Masse völlig fest geworden ist. Die Umsetzung erfolgt quantitativ. Das völlig weisse, aus einer strahlförmig krystallinischen Masse bestehende Product wurde aus Alkohol krystallisirt. Es wurden lange Nadeln vom Schmp. 228—229° erhalten, welche die in voriger Abhandlung erwähnte Phtalyldiamidreaction zeigen. Der Uebergang der Phtalaminsäure in Phtalimid wird in kleinerem Maassstabe in der Weise demonstrirt, dass eine in einem Capillarrohre eingeschlossene Schmelzprobe der Säure im Schwefelsäurebade erhitzt wird. Bei 148—149° schmilzt die Substanz, bei 155° wird sie nach dem Uebergang in Phtalimid fest und bei 228—229° schmilzt sie wieder.

Die Phtalaminsäure, die in grossen, kurzen, wasserhellen Prismen krystallisirt, löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser oder Alkohol, sehr leicht in kochendem Alkohol und Eisessig, wenig in Aether und Benzol, garnicht in Ligroin. Kein Lösungsmittel eignet sich indessen

zur Krystallisation der Säure. Kochendes Wasser führt sie schnell in saures phtalsaures Ammonium über. Kaltes Wasser bewirkt, obwohl langsamer, dieselbe Umwandlung, und auch Alkohol scheint eine ähnliche Umsetzung hervorzurufen. Eisessig zersetzt die Säure in Phtalsäureanhydrid und Ammoniak. Verdünnte Säuren führen sie beim Kochen augenblicklich in Phtalsäure über.

Die Wasserlösung der Phtalaminsäure schmeckt rein sauer und reagirt auf Lackmuspapier. Mit Anilin bildet die Säure bei gewöhnlicher Temperatur ein Anilinsalz, das aus Alkohol in Nadeln krystallisirt.

Helsingfors, Privatlaboratorium, Mai 1886.

---

295. Jules Piccard: Ueber Cantharidin und Orthoxyloderivate.

[Vierte Mittheilung.]

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

Aus dem eben eingetroffenen 7. Heft dieser Berichte entnehme ich mit Vergnügen, dass meine durch langjährige Krankheit abgebrochene Untersuchung des Cantharidins von anderer Seite wieder aufgenommen wird. In der Hoffnung, die weitere Erforschung dieses Gebietes vielleicht noch etwas zu erleichtern, will ich im Folgenden einige Daten aus meinem Notizbuch von 1880 nachträglich mittheilen:

I. Darstellung der Cantharsäure und des jodhaltigen Körpers $C_{10}H_{12}J_2O_3$ durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Cantharidin. Eine Hauptursache von Verlust bei der Verarbeitung des kostspieligen Materiales liegt in einer ungleichmässigen und zu weit gehenden Einwirkung des Jodwasserstoffes, welcher die erwünschten Producte theilweise zu Kohlenwasserstoffen reducirt, ehe alles Cantharidin angegriffen ist. Nach vielfachen Versuchen war ich beim folgenden Verfahren stehen geblieben, welches in seinem ersten Theil mit meiner früheren von Homolka präcisirten Vorschrift übereinstimmt, im zweiten Theil aber den Vorzug bietet, gleichzeitig mit der Cantharsäure auch die jodhaltigen Krystalle $C_{10}H_{12}J_2O_3$ zu gewinnen.

Das Cantharidin des Handels wird zunächst, sowohl zur Entfernung anhaftenden Fettes (meistens mehrere Procente), als namentlich zur grösseren Vertheilung, unter Zusatz von Aether in einer Reib-

schale möglichst fein zerrieben, geschlämmt, auf einem Filter gewaschen und getrocknet. Die so vorbereitete Substanz wird mit dem 4fachen Gewicht concentrirter Jodwasserstofflösung (1.96) in einem hermetisch schliessenden Stöpselglas bei 85° 4 Stunden unter öfterem Schütteln digerirt (oder nach Homolka's neulichem Vorschlag nur 2½ Stunden bei 100°, was offenbar das Gleiche bezweckt und wahrscheinlich erreicht). Der Inhalt der Flasche wird in mehreren Schalen vertheilt und unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbad möglichst rasch zur Trockne eingedampft. Der braune Rückstand wird alsdann sofort mit wenig und kaltem Alkohol extrahirt, welcher unangegriffenes Cantharidin (ca. 50 pCt.) grösstentheils zurücklässt, Cantharsäure hingegen mit Leichtigkeit auflöst. Merkwürdiger Weise geht der jodhaltige Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$, der für sich in reinem krystallisirten Zustande in Alkohol sehr schwer löslich ist, unter diesen Bedingungen, das heisst wenn er noch nicht Zeit gehabt hat zu krystallisiren, sammt der Cantharsäure und anderen schmierigen Nebenproducten, ebenfalls in Lösung. Man dampft diese alkoholische Lösung zu einem ganz kleinen Volum ein und lässt sie 2—3 Wochen in der Kälte stehen. Die inzwischen krystallinisch gewordene Masse wird mit wenig kaltem Alkohol angerührt, in welchem die Cantharsäure und die flüssigen Schmieren sich begierig auflösen (Lösung X), während der jodhaltige Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$ grösstentheils ungelöst zurückbleibt, zu 5—8 pCt. des angegriffenen Cantharidins.

Vermöge seiner grossen Löslichkeit in Benzol, Toluol, Chloroform, ferner wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol und seiner absoluten Unlöslichkeit in Wasser und kalter Kalilauge ist der eminent krystallisationsfähige Körper $C_{10}H_{12}J_2O_3$ leicht zu reinigen. Empirisch kann er betrachtet werden als ein Cantharidin, in welchem ein Atom Sauerstoff durch zwei Atome Jod ersetzt ist. Mit concentrirter Kalilauge gekocht liefert er das Cantharen im Zustande absoluter Reinheit und wird wohl noch andere interessante Reactionen zeigen. Er ist, nebenbei bemerkt, in der von Homolka zusammengestellten Uebersicht meiner früheren Resultate nicht erwähnt und dürfte Seite 1083 dieser Berichte, oben vor dem Satz: »Soweit reichte unsere Kenntniss des Cantharidins, als ich . . .« u. s. w. einen bescheidenen Platz finden.

Zur Reingewinnung der Cantharsäure aus ihrer noch jodhaltigen Lösung X kann man verschiedene Wege einschlagen. Ich fand z. B. vortheilhaft, die heisse Lösung in möglichst wenig Alkohol mit viel Toluol zu versetzen und zu kochen, bis aller Alkohol ausgetrieben war: die Cantharsäure scheidet sich dabei krystallinisch aus, während die jodhaltigen Nebenproducte gelöst blieben. Oder die alkoholisch-wässerige Lösung der unreinen Cantharsäure wird mit Silbernitrat gekocht, vom gelben Jodsilber abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff von Silber befreit. Man kann sich auch des Bleiacetats in verdünnt

wässeriger Lösung bedienen, das aber weniger energisch Jod entziehend zu wirken scheint als das Silber. Ferner kann man die Löslichkeit des Baryumcantharats in Wasser und des Kupfersalzes in Alkohol, die Unlöslichkeit des letzteren in Wasser benutzen. Thierkohle leistet auch gute Dienste. Kurz, es gelingt leicht, nach Wiedergewinnung des unzersetzten Cantharidins und nach Verarbeitung sämmtlicher Mutterlaugen eine Ausbeute von ca. 75 pCt. an reiner bei 278° schmelzender Cantharsäure zu erzielen.

II. Orthoxylol und Cantharen. In meinen früheren Publicationen habe ich gezeigt, wie das Erhitzen von Cantharidin mit Phosphorpentasulfid damals die schnellste und sicherste Art war, aus einem in jeder Sammlung vorhandenen Stoffe reines, namentlich von meta- und para-isomeren freies Orthoxylol zu gewinnen. Freilich steht es heute mit der Zugänglichkeit dieses Präparates anders. Wenn ich heute darauf zurückkomme, so ist es, weil das Dogma der Nichtüberführbarkeit von Orthoxylol und Orthotoluylsäure in Phtalsäure durch Oxydation, trotz meiner damaligen Widerlegung, immer noch cursirt. Man begegnet oft noch der unrichtigen Angabe, dass die Orthoderivate dabei vollständig verbrannt werden, was bei Anwendung von Salpetersäure durchaus nicht der Fall ist (diese Berichte XII, 580).

Was das Cantharen, $H_2 . C_6H_4 \begin{matrix} CH_3\ (1) \\ CH_3\ (2) \end{matrix}$, also Orthoxylol-dihydrür betrifft, so ist es vielleicht nicht überflüssig, zu wiederholen, dass dasselbe sowohl der Homologie nach, wenn man die Terpene als Dialkyl-Benzoldihydrüre definirt, wie namentlich wegen seiner auffallend terpenartigen Eigenschaften (Geruch, eminente Oxydirbarkeit, Firnissbildung) als erstes mögliches Terpen überhaupt, und speciell als erstes der Orthoreihe zu betrachten ist. Ganz rein entsteht es durch Kochen des krystallisirten jodhaltigen Körpers mit Kalilauge:

$$C_{10}H_{12}J_2O_3 + 6KOH = C_8H_{12} + 2K_2CO_3 + 2KJ + 3H_2O$$

und etwas weniger rein, d. h. unter Verlust von etwas Wasserstoff, durch Erhitzen von Cantharsäure mit Aetzalkalien auf die Temperatur des siedenden Schwefels. Später habe ich erkannt, dass die Zersetzung sowohl der Cantharsäure als des Cantharidins in Cantharen und Kohlensäure schon bei 300° durch Wasser allein bewirkt wird, wobei die Röhren freilich meistens platzen.

Diese glatte Zersetzung liess vorübergehend den Gedanken aufkommen, für die Cantharsäure folgende Constitution anzunehmen:

$$H_2 . C_6H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ O . CO . COOH \end{matrix} = H_2 . C_6H_4 \begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2,$$

wobei die Cantharsäure als eine Esteroxalsäure erschienen wäre. Da aber mit Kalilauge weder bei 100° noch bei 200° eine Verseifung mit Oxalsäurebildung stattfindet, musste diese Hypothese ausgeschlossen werden. Möglicherweise liegt eine lactonartige Bindung vor. Die schönen Hydroxylaminreactionen von Victor Meyer und seinen Schülern waren damals noch nicht bekannt und konnten nicht versucht werden. Um so mehr freut es mich, dieselben von Hrn. Homolka in Angriff genommen zu sehen. Ob die damit erzielten Resultate und die Condensation der Cantharsäure mit Dimethylanilin jetzt schon zu dem Schlusse berechtigen, dass von den beiden anscheinend gleich beschaffenen salzbildenden Wasserstoffatomen der Cantharidinsäure das eine als COOH enthalten, das andere aber nicht einer Carboxylgruppe angehören könne, dürfte noch fraglich sein.

III. Noch einer Reaction will ich hier Erwähnung thun. Während das Cantharidin seiner ausgesprochenen Trägheit gemäss einem ziemlich langen Erhitzen mit Phosphorpentachlorid widersteht, wird die Cantharsäure ausserordentlich leicht angegriffen. Ein leichtes Anwärmen genügt, um die Reaction einzuleiten. Wegen der Energie derselben ist es sogar rathsam, die Mischung nicht zu innig zu nehmen. Nach Austreiben des gebildeten Phosphoroxychlorids bleibt ein farbloses, in Aether, Alkohol, Benzol lösliches Liquidum, das sich nicht, auch nicht im luftleeren Raume, unverändert destilliren lässt.

Wird in die ätherische Lösung des so erhaltenen Chlorids trockenes Ammoniakgas eingeleitet und nach Filtration eines gelatinösen Niederschlages die Lösung der langsamen Verdunstung überlassen, so bedecken sich die Wände des Gefässes mit glänzenden Krystallen, die in Aether, Wasser, Benzol, Chloroform wenig, in Alkohol leicht löslich, neutral, stickstoffhaltig und chlorfrei sind.

Wurde hingegen das Ammoniakgas statt in die ätherische in eine weingeistige Lösung des Chlorides geleitet, so erhielt ich statt des vorigen Körpers einen anderen ebenfalls krystallinischen, aber stickstofffreien und chlorhaltigen Stoff. Vielleicht entspricht derselbe dem früher beschriebenen $C_{10}H_{12}J_2O_3$.

Da diese beiden und andere Derivate nicht genauer untersucht werden konnten, will ich mich auf diese 6 Jahre alten Andeutungen beschränken und wünschen, sie möchten vielleicht für weitere Untersuchungen von einigem Nutzen sein.

Basel, im Mai 1886.

296. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Homopyrrol (Methylpyrrol).

(Eingegangen am 22. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das erste Homologe des Pyrrols wurde 1880 im Thieröl von Weidel und dem einen von uns[1]) entdeckt, indessen bisher noch wenig eingehend untersucht. Ein Jahr später zeigte der eine von uns, dass das im Thieröl enthaltene Product ein Gemisch zweier isomerer Verbindungen[2]) sei. Das Studium der Homologen des Pyrrols wurde jedoch nicht fortgesetzt, da es zunächst darauf ankam, das Pyrrol selbst genauer kennen zu lernen. Die in dieser Hinsicht in den letzten Jahren gefundenen Thatsachen gestatten uns jetzt, das Studium der höheren Pyrrole wieder aufzunehmen, und sind wir heute im Stande, über die von uns bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Homopyrrol erhaltenen Resultate zu berichten.

Das zu unseren Versuchen dienende Homopyrrol wurde aus der über 140° siedenden Fraction des Thieröls gewonnen, nachdem letzteres vorher von den Pyridinbasen und den Nitrilen der fetten Säuren befreit war. Die Gewinnung geschah nach der jüngst von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Dennstedt veröffentlichten Methode[3]), d. h. unter Anwendung von kaustischem Kali anstatt Kaliums. Enthält das rohe Oel noch Pyrrol, so verbindet sich das letztere leichter mit Kali als die höheren Homologen; wendet man daher anfangs das Kali nicht im Ueberschuss an und wiederholt mehrmals die Operation, so sammeln sich die höheren Pyrrole in den Producten der letzten Operationen an. Die geschmolzene Masse, aus den Kaliverbindungen und unangegriffenem Kali bestehend, ist immer stark gefärbt; nachdem man sie sorgfältig von dem unverändert gebliebenen Oel zunächst durch Abgiessen, dann durch mehrmaliges Waschen mit wasserfreiem Aether getrennt hat, zersetzt man sie mit Wasser.

Das Gemisch der höheren Pyrrole, das sich in Gestalt eines stark gefärbten Oels abscheidet, wird mit Wasserdampf destillirt, und das schliesslich erhaltene Product einer fractionirten Destillation unterworfen. Der zwischen 140—153° übergehende Antheil enthält die Homopyrrole und wurde direct von uns zu den nachstehenden Versuchen verwendet. — Noch wollen wir bemerken, dass die höheren Homologen des Pyrrols in sehr kleinen Mengen in dem von uns ver-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 77.
[2]) Diese Berichte XIV, 1056.
[3]) Diese Berichte XIX, 173.

arbeiteten Thieröle enthalten waren; es scheint daher, dass die quantitative Zusammensetzung des Dippel'schen Oels merklich verschieden in den Oelen verschiedener Herkunft sei.

Auf das bei 140—153° siedende Oel liessen wir nun Essigsäureanhydrid unter Zugabe von frisch geschmolzenem essigsaurem Natrium einwirken in völlig analoger Weise wie bei der Darstellung des Acetylpyrrols und Pyrrolmethylketons[1]). 25 g Homopyrrol werden jedesmal mit 150 g Essigsäureanhydrid und 30 g frisch geschmolzenem essigsaurem Natron in einem mit Rückflusskühler verbundenen im Oelbade befindlichen Kolben 6—8 Stunden lang bis zum Aufkochen des Gemisches erhitzt. Beim Abkühlen wird der Kolbeninhalt theilweise fest. Um den Ueberschuss von Essigsäureanhydrid zu entfernen, wird die stark gefärbte Masse unter vermindertem Druck im Wasserbade destillirt. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Es geht ein gelb gefärbtes Oel über, das einen entfernt an Bittermandelöl erinnernden Geruch besitzt, auf welches wir weiter unten zurückkommen werden; der andere Theil der Reactionsproducte ist in dem wässrigen braun gefärbten, zum Theil verharzten Destillationsrückstand enthalten. Die freie Essigsäure wird mit kohlensaurem Natron abgestumpft und der ganze Kolbeninhalt wiederholt mit Aether erschöpft. Die Aetherauszüge lassen beim Abdampfen eine ölige, braune Flüssigkeit zurück, die aus einer kleinen Retorte destillirt wurde. Die zuerst übergehenden Antheile sind fast völlig farblos und erstarren zum Theil schon im Kühlrohr, die letzten Destillate sind hingegen gelb gefärbt und flüssig. Stellt man die so erhaltenen Producte in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, so werden sie zum Theil fest und bleiben auch in diesem Zustand bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Filtriren mit Hülfe einer Saugpumpe gelingt es leicht, die krystallinische Masse von dem sie begleitenden Oel zu trennen. Stellt man letzteres von Neuem einige Zeit in das Kältegemisch, so kann man noch weitere Mengen fester Substanz gewinnen. — Die auf diese Weise erhaltene krystallinische Masse wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten fielen kleine, weisse Nadeln heraus, die nach öfteren Krystallisationen constant bei 85—86° schmolzen. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vacuum getrockneten Substanz gab Zahlen, die mit der Formel: $C_4H_3N(CH_3)(COCH_3)$ übereinstimmten.

	Gefunden I.	II.	Ber. für C_7H_9NO
C	67.85	67.88	68.29 pCt.
H	7.49	7.57	7.32 »

[1]) Diese Berichte XVI, 2348.

Die so erhaltene Verbindung muss als ein Acetylabkömmling des Homopyrrols aufgefasst werden, in dem die Acetylgruppe an den Kohlenstoff und nicht an den Stickstoff gelagert ist. Mit heisser Kalilösung wird sie nicht zersetzt; mit ammoniakalischer Silberlösung erhält man eine Silberverbindung: ein Beweis, dass der Imidwasserstoff des Pyrrols noch vorhanden ist. Die neue Verbindung ist also ein Homologes des Pyrrylmethylketons und muss bezeichnet werden als: Methylpyrryl-methylketon oder Pseudoacetylhomopyrrol entsprechend der Formel:

$$C_4H_2(CH_3)NH$$
$$\vdots$$
$$CO$$
$$\vdots$$
$$CH_3.$$

Das Methylpyrrylmethylketon schmilzt bei 85—86° und siedet, ohne sich zu zersetzen, bei 240°; es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Toluol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Chloroform. Unter siedendem Wasser schmilzt es zu einem farblosen Oel, das sich nach und nach auflöst. Beim Abkühlen fällt es in Form von kleinen, weissen Nadeln heraus. Die Dämpfe der neuen Verbindung besitzen einen Geruch, der sehr an den des Pyrrylmethylketons erinnert.

Die Silberverbindung, $C_4H_2(CH_3)(COCH_3)NAg$, erhält man als weisse Fällung, wenn man zu der wässrigen Lösung des Methylpyrrylmethylketons eine Lösung von salpetersaurem Silber und einige Tropfen Ammoniak hinzufügt.

Bei der Analyse wurde erhalten:

	Gefunden	Ber. für C_7H_8ONAg
Ag	47.02	46.96 pCt.

Das ölige, gelbbraune Filtrat, das von dem oben beschriebenen Körper getrennt war, zeigte auch nach längerem Verweilen in dem Kältegemisch keine Neigung, fest zu werden. Beim Destilliren jedoch erstarrten die ersten bei 235—250° übergehenden Antheile leicht, die letzten bei 250—270° siedenden, stark gefärbten Fractionen waren nur sehr schwierig in einem Kältegemisch zur Krystallisation zu bringen. Der feste, von dem Oel durch Filtration wieder befreite und zwischen Fliesspapier abgepresste Theil ist nun ein Gemisch von Verbindungen, die näher zu bestimmen uns bisher nicht gelang; er ist leicht löslich in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, woraus er sich jedoch immer in Oelform abscheidet. Die Menge an Material, worüber wir augenblicklich verfügten, gestattete uns nicht ein eingehenderes Studium dieser Fraction.

Der oben erwähnte Antheil des ursprünglichen Reactionsproducts, der mit Wasserdampf übergegangen war, wurde noch einige Male mit

Wasserdampf destillirt, um ihn völlig von den oben beschriebenen, weniger flüchtigen Körpern zu befreien. Das schliesslich erhaltene Destillat wurde mit Aether erschöpft. Der Aetherrückstand, ein gelbgefärbtes Oel, wurde der fractionirten Destillation unterworfen.

Die Flüssigkeit beginnt bei 185° zu sieden, und die bei 194 bis 205° übergehende Hauptfraction kann in einen bei 194—200° und einen weniger reichlichen, bei 200—205° siedenden Antheil zerlegt werden.

Die Zusammensetzung dieser zwischen 194 und 205° siedenden Fractionen ist die gleiche, es ist daher wahrscheinlich, dass sie ein Gemisch von isomeren Verbindungen vorstellen. Nach oft wiederholten Destillationen haben wir zwei Fractionen erhalten können, von denen die eine bei 196—197°, die andere bei 202—203° siedete, welche Siedepunkte wir jedoch *nicht* als *physikalische Constanten* hinstellen möchten.

Die Analyse dieser beiden Fractionen führte zu der schon oben angegebenen Formel: »C_7H_9NO«.

	Gefunden		Ber. für C_7H_9NO
	Fr. 196—197°	Fr. 202—203°	
C	68.20	68.46	68.29 pCt.
H	7.53	7.66	7.32 »

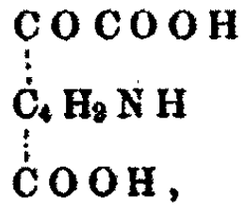
Die in dem mit Wasserdampf übergehenden Antheil der Rohproducte enthaltenen Verbindungen haben also genau dieselbe Formel, wie der oben beschriebene bei 85—86° schmelzende Körper; wegen ihrer Eigenschaften müssen sie als höhere Homologe des Acetylpyrrols, in dem die Acetylgruppe am Stickstoff gebunden ist, aufgefasst werden. Sie *sind fast unlöslich in Wasser, geben mit ammoniakalischer* Silberlösung keine Silberverbindung und werden durch kaustische Alkalien leicht verseift. Sie besitzen einen an Bittermandelöl etwas erinnernden Geruch, der jedoch deutlich verschieden ist von dem des Acetylpyrrols.

Beim Einwirken von Essigsäureanhydrid auf die in der Fraction 140—153° enthaltenen Homopyrrole erhält man also hauptsächlich zwei Verbindungen: ein **Methylpyrrylmethylketon**, das bei 85 bis 86° schmilzt und bei 240° siedet, und ein bei ca. 196—197° siedendes **Acetylhomopyrrol**. Die von **Weidel** und von dem einen von uns[1]) beschriebene Homoacetylverbindung war augenscheinlich ein Gemenge dieser Körper.

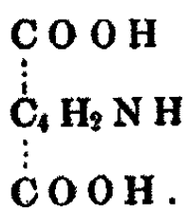
Wir sind gegenwärtig mit dem Studium der Oxydationsproducte dieser Substanzen beschäftigt, und hauptsächlich zu diesem Zweck

[1]) Diese Berichte XIII, 78.

haben wir uns eine gewisse Menge des bei 85—86° schmelzenden Methylpyrrylmethylketons dargestellt. Wir wollen hier kurz erwähnen, dass wir durch Oxydation des Pyrrylendimethyldiketons mit Chamäleonlösung eine Carbopyrrylglyoxylsäure,



erhalten haben, deren Methyläther bei 144—145° schmilzt, und durch Schmelzen mit Kalihydrat aus ersterer Säure eine Pyrroldicarbonsäure,



Der Schmelzpunkt der Methylverbindung dieser Säure liegt bei 132°.

Wir hoffen nun, aus dem Methylpyrrylmethylketon durch Oxydation und Schmelzen mit Kali desgleichen eine Pyrroldicarbonsäure zu erhalten, und werden auf diese Weise feststellen können, ob die Methyl- und Acetylgruppe im Methylpyrrylmethylketon dieselben Stellungen einnehmen, wie die beiden Acetylgruppen im Pyrrylendimethyldiketon.

Schliesslich werden wir auch noch die Pseudoacetylcarbopyrrolsäure der Oxydation unterwerfen und die Oxydationsproducte mit den aus den übrigen Verbindungen erhaltenen vergleichen.

Mit diesen Untersuchungen, die wir binnen Kurzem zu Ende zu führen hoffen, glauben wir zur Entwicklung der Isomerien in der Pyrrolreihe, die bisher noch so wenig bekannt waren, beitragen zu können.

Roma. Istituto chimico. 1. Mai 1886.

297. J. A. Jesurun: Ueber das *m*-Isocymophenol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock i. M.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Vor einigen Jahren stellte Kelbe[1]) aus dem Harzöl ein *m*-Methylpropylbenzol dar, welches er *m*-Isocymol nannte. — Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure entsteht daraus die *m*-Isocymolsulfosäure[2]), deren Kaliumsalz durch Schmelzen mit Aetzkali das *m*-Isocymophenol (Cymenol) liefert.

Die Darstellung und Untersuchung der Derivate dieses Phenols machte ich mir mit Erlaubniss des Hrn. Prof. Dr. Kelbe zur Aufgabe[3]).

Derivate des Cymenols.

Cymenolmethyläther, $C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ CH_3 & (2)\\ C_3H_7 & (4)\end{cases}$ (vergl. unten).

Gewonnen durch Erhitzen von Cymenol mit überschüssigem Methyljodid und einer Lösung von Aetzkali in Methylalkohol in einem verschlossenen, kupfernen Rohre bei 100—120° C. Spuren von unangegriffenem Cymenol wurden von dem Aether (nach Caro) durch Behandlung mit Diazobenzolsulfosäure und Natriumacetat getrennt.

Der Cymenolmethyläther ist ein aromatisch riechendes Oel von brennendem Geschmack, welches bei 217° C. siedet.

Nitrocymenolmethyläther, $C_6H_2\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ CH_3 & (2)\\ C_3H_7 & (4)\\ NO_2\end{cases}$

Cymenolmethyläther wurde unter Abkühlung in ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure eingetragen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein orangerothes Oel aus von sehr lange anhaftendem Geruch. — Beim Erhitzen zersetzt sich dieser Körper schon vor dem Sieden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 1.

[2]) Damals unterschied Kelbe zwei *m*-Isocymolsulfosäuren (*α*- und *β*-). Die Derivate der *β*-Säure wurden später als nicht ganz reine Derivate eines Butyltoluols erkannt (vergl. Diese Berichte XVII, 1746, Anm. 2).

[3]) Der grösste Theil dieser Arbeit wurde im Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe unter Anleitung des Hrn. Prof. Dr. W. Kelbe ausgeführt. — Die Untersuchungen über die Constitution wurden im Laboratorium der Universität Rostock unter Anleitung des Hrn. Prof. Dr. O. Jacobsen gemacht.

Cymenoläthyläther, $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5 & (1)\\ CH_3 & (2)\\ C_3H_7 & (4)\end{cases}$

ist ein aromatisch riechendes Oel, welches bei 224° C. siedet.

Cymenotinsäure, $C_6H_2\begin{cases}OH & (1)\\ CH_3 & (2)\\ C_3H_7 & (4)\\ COOH & (6)\end{cases}$

Diese mit der Thymotin- und Carvacrotinsäure isomere Säure gewann ich aus dem Cymenol nach der Kolbe-Lautemann'schen Methode [1]) mittelst Kohlensäure und Natrium. Aus siedendem Wasser krystallisirt die Säure in langen, feinen Nadeln. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Mit Eisenchlorid giebt die wässerige Lösung eine blauviolette Färbung. Schmelzpunkt 147° C.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr wird die Säure in Kohlensäure und Cymenol gespalten. Demnach stehen Hydroxyl und Carboxyl in der *o*-Stellung zu einander, d. h. die Phenolsäure besitzt diejenige Constitution, welche schon nach der Darstellungsweise und der Färbung mit Eisenchlorid voraus. zusehen war.

Baryumsalz, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba + 4H_2O$. Durch Fällung des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum erhalten. — Leicht löslich in absolutem Alkohol, weniger leicht in Weingeist und in Wasser. Aus Wasser krystallisirt das Salz mit 4 Molekülen Wasser in büschelförmig gruppirten Nadeln.

Silbersalz, $C_{11}H_{13}O_3Ag$. Flockiger Niederschlag, der sich in heissem Wasser ziemlich leicht unter theilweiser Zersetzung löst. Aus Wasser krystallisirt das Salz in kleinen Nadeln, die sich an der Luft bräunen.

Methylester, $C_6H_2\overset{1}{O}H.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{C_3}H_7.(CO.\overset{6}{O}CH_3)$. Gewonnen durch Erhitzen von cymenotinsaurem Silber mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° C. Krystallisirt aus Alkohol in kurzen Nadeln, die bei 148° C. schmelzen.

Tribromcymenol, $C_6(Br_3)\begin{cases}OH & (1)\\ CH_3 & (2)\\ C_3H_7 & (4)\end{cases}$

wurde durch Schütteln der wässerigen Lösung von Cymenol mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure gewonnen. Das sich ausscheidende Oel erstarrte nach einigen Tagen zu einer krystallinischen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 205.

Masse, die durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Goldglänzende Blättchen, die sich bei 215° C. bräunen und bei 221—222° C. unter Zersetzung schmelzen.

Constitution des *m*-Isocymophenols.

Durch anhaltendes, gelindes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wurde das *m*-Isocymophenol in zwei Phenolsäuren übergeführt, die sich durch Destillation im Wasserdampfstrome trennen liessen. Die nicht flüchtige Säure erwies sich als identisch mit der von Jacobsen[1]) auf demselben Wege aus dem 1, 3, 4 Metaxylenol dargestellten *a*-Oxyisophtalsäure.

Die Stellung 1, 3, 4 muss also auch den Seitenketten des von mir untersuchten Phenols zukommen.

Die mit den Wasserdämpfen flüchtige Phenolsäure war nach der Analyse eine Cumophenolcarbonsäure, $C_{10}H_{12}O_3$ (= $C_6H_3 . OH . C_3H_7 . COOH$). Die Säure scheidet sich aus dem zunächst getrübten Destillat in feinen Nadeln ab. Aus warmem, weingeisthaltigem Wasser krystallisirt sie in breiten, flachen Nadeln. Sie schmilzt bei 121° C., übrigens auch schon unter siedendem Wasser. — Mit Eisenchlorid giebt sie eine intensiv blauviolette Färbung.

Von Säuren von der Zusammensetzung $C_6H_3 . COOH . OH . C_3H_7$ sind bisher die folgenden bekannt:

1. Orthooxycuminsäure (Isooxycuminsäure), $C_6H_3 . \overset{1}{C}OOH . \overset{2}{O}H . \overset{4}{C}H(CH_3)_2$, Schmelzpunkt 93—94° C. Zuerst von Jacobsen[2]) durch Oxydation von Carvacrol in der Kalischmelze, neuerdings von Widman[3]) durch Diazotiren der *o*-Amidocuminsäure gewonnen. Hiernach jedenfalls auch identisch[3]) mit der von Jacobsen[4]) aus der *a*-Sulfosäure des Isocymols (*p*-Methylisopropylbenzols) durch Kalischmelzung gewonnenen »Oxycuminsäure« (Schmelzpunkt 88° C. ?).

2. Thymooxycuminsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}OOH . \overset{3}{O}H . \overset{4}{C}_3H_7$, von Barth[5]) durch Oxydation von Thymol in der Kalischmelze erhalten. Schmelzpunkt 141—143° C.

3. Cumophenolcarbonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}OOH . \overset{2}{O}H . \overset{5}{C}H(CH_3)_2$. Aus *p*-Cumophenol durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium [Paternò und Mazzara[6])]. Schmp. 120.5° C.

[1]) Diese Berichte XI, 377.
[2]) Diese Berichte XI, 1061.
[3]) Diese Berichte XIX, 270.
[4]) Diese Berichte XII, 432.
[5]) Diese Berichte XI, 1571.
[6]) Gazzetta chim. italiana 1878, 389.

4. *p*-Propylphenolcarbonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}OOH . \overset{2}{O}H . \overset{3}{C_3}H_7$. Ebenso aus *p*- (Normal-) Propylphenol gewonnen [Spica[1])]. Schmp. 98° C.

5. *o*-Propylphenolcarbonsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{C}OOH . \overset{2}{O}H . \overset{3}{C_3}H_7$. Ebenso aus *o*- (Normal-) Propylphenol gewonnen [Spica[2])]. Schmp. 93—94° C.

Die aus dem Cymenol gewonnene Oxysäure war mit der unter 3. angeführten Cumophenolcarbonsäure von Paternò und Mazzara identisch. Dies zeigte sich nicht allein in der Uebereinstimmung der Eigenschaften der freien Säuren und ihrer Salze, sondern auch darin, dass meine Säure beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° C. in Kohlensäure und in ein *p*-Isopropylphenol gespalten wurde, welches mit demjenigen Cumophenol[2]) übereinstimmte, aus dem Paternò und Mazzara ihre Cumophenolcarbonsäure darstellten.

Das von mir durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Oxysäure gewonnene Phenol schmolz scharf zwischen 61° und 62° C. (Spica: 61° C.) und siedete (bei ganz eintauchendem Thermometer) bei 225—230° C. (Spica: 228.2—229.2° C.). Das Phenol erstarrte in Eiswasser nach einiger Zeit. Es löste sich nur wenig in Wasser, äusserst leicht in Alkohol und Aether. Das *p*-Isopropylphenol giebt wie das 1, 3, 4-Metaxylenol mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine grüne, in wässeriger Lösung eine schwach bläuliche Färbung.

Von Salzen der Cumophenolcarbonsäure untersuchte ich das Baryum-, Blei-, Silber- und das von Paternò und Mazzara nicht dargestellte Calciumsalz. — Die drei ersten Salze stimmten mit denjenigen von Paternò und Mazzara genau überein.

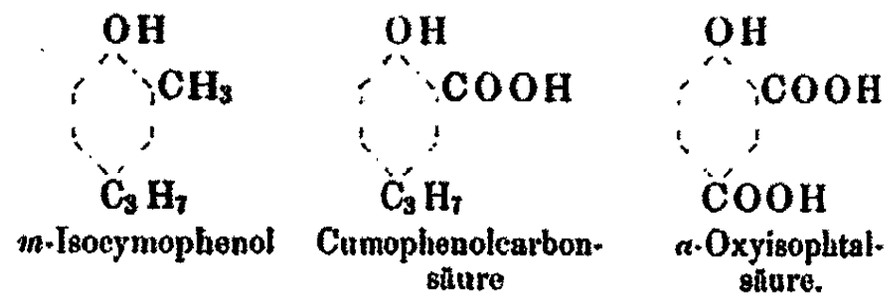
Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ba$, krystallisirt ohne Krystallwasser. Als ich es zuerst durch Behandeln der freien Säure mit kohlensaurem Baryum darstellte, erhielt ich das Salz beim Verdunsten seiner Lösung nicht in Blättchen, sondern in rundlichen, harten, aus mikroskopischen, derben Prismen sehr dicht zusammengefügten Warzen. Erst als die Säure in überschüssigem Barytwasser gelöst und der Ueberschuss des letzteren durch Kohlensäure entfernt wurde, resultirte eine Lösung, welche das Baryumsalz in der von Paternò und Mazzara beschriebenen Form, nämlich in fettig anzufühlenden, rhombischen Blättchen lieferte. Die erste Krystallisationsweise scheint durch eine Spur überschüssiger Säure bedingt zu sein.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_{11}O_3)_2Ca$, ist leicht löslich. Es scheidet sich beim Verdunsten seiner Lösung in mässiger Wärme als ein

[1]) Gazzetta chim. italiana 1878, 406.
[2]) Paternò und Spica. Gazzetta chim. italiana 1876, 535.

schweres, mikrokrystallinisches, aus kleinen, körnigen Krystallen bestehendes Pulver ab. Dieses Salz ist wie das Baryumsalz wasserfrei. Nach dem Trocknen löst es sich auffallend langsam wieder in Wasser auf.

Nach dem Vorhergehenden steht das *m*-Isocymophenol mit den durch Kalischmelzung daraus erzeugten Phenolsäuren in dem durch folgende Formeln ausgedrückten Zusammenhange:



m-Isocymophenol — Cumophenolcarbonsäure — *a*-Oxyisophtalsäure.

Die so ermittelte Constitution des *m*-Isocymophenols steht im Einklange mit derjenigen, welche Kelbe[1]) für die *m*-Isocymolsulfosäure *ermittelte.*

Was die Constitution der Propylgruppe im *m*-Isocymol betrifft, so hat Kelbe[2]) das letztere mit dem aus Toluol, Isopropyljodid und Aluminiumbromid erhaltenen Kohlenwasserstoff identificirt und dadurch wahrscheinlich gemacht, dass im *m*-Isocymol nicht die normale, sondern die Isopropylgruppe vorhanden sei. Derselbe Schluss scheint sich mit Bestimmtheit aus meinen Beobachtungen, nämlich daraus zu ergeben, dass durch Oxydation des *m*-Isocymophenols in der Kalischmelze die notorisch Isopropyl enthaltende Cumophenolcarbonsäure entsteht.

Seitdem indess kürzlich von Widman[3]) eine Umwandlung von Normalpropyl zu Isopropyl in der Kalischmelze beobachtet wurde, ist jener Rückschluss von dem Propyl der Cumophenolcarbonsäure auf dasjenige des *m*-Isocymophenols und des *m*-Isocymols selber nicht mehr zulässig.

---

[1]) Diese Berichte XV, 41.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 210, 27.
[3]) Diese Berichte XIX, 252.

298. Ad. Claus und Em. Schmidt: Ueber die Nitrirungsproducte der (1. 3) Xylol(4)sulfonsäure.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

(Eingegangen am 26. Mai.)

Wie schon von Harmsen[1]) nachgewiesen und später von Limpricht & van Riesen[2]) bestätigt ist, entsteht durch Nitrirung der (1. 3) Xylol(4)sulfonsäure die nämliche (6) Nitrosäure, welche auch aus dem (4) Nitro(1. 3)-Xylol durch Sulfoniren erhalten wird. Es entspricht dieses hiermit ganz vollkommen der theoretischen Voraussicht, da in dem (1. 3) Xylol die für die weitere Substitution zunächst orientirten Stellungen 4 und 6 gleichwerthig sind; da nach Einführung einer in Metastellung orientirenden Gruppe in eine dieser Stellungen auch diese bei weiterer Substitution in die andere der bezeichneten Stellen dirigirt, und es also für die Einführung einer Nitro- und einer Sulfon-Gruppe gleichgiltig sein muss, in welcher Reihenfolge diese Substitutionen erfolgen. — Allein wenn in dem (1. 3) Xylol an die Stelle 4 oder 6 ein metaorientirender Rest getreten ist, dann repräsentirt auch 2 eine Stellung, in welche alle drei vorhandenen Substituenten — wenn auch die beiden Methylgruppen wohl erst in zweiter Linie — orientiren, und es musste dem gegenüber immerhin auffallend erscheinen, dass nach den vorliegenden Angaben immer nur ein Substitutionsproduct erhalten werden sollte. In diesem Sinne hatten wir schon vor einiger Zeit die Nitrirungsversuche der (1. 3) Xylol(4)sulfonsäure[3]) aufgenommen, und es ist uns gelungen, dabei zu constatiren, dass nicht nur eine zweite, wir nennen sie einfach nach der Stellung der Nitrogruppe: (2) Nitroxylolsulfonsäure entsteht, sondern dass auch das dritte mögliche Isomere, die (5) Nitroxylylsulfonsäure, immer, wenn auch nur in kleinen Mengen, gebildet wird. — Durch Abänderung der Versuchsbedingungen die Bildung dieser letzteren Säure in vermehrter Menge zu erreichen, ist uns nicht gelungen; dagegen führten diese Versuche zu dem Resultat, dass von der (2) Nitroxylolsulfonsäure grössere Ausbeuten erhalten werden, wenn das Nitriren möglichst langsam und bei niedriger Temperatur — durch Eintragen immer kleiner Portionen Sulfonsäure in die dreifache Gewichtsmenge rauchender, mit Eis gut gekühlter Salpetersäure — ausgeführt wird. Nach mehrtägigem Stehen eines solchen Reactionsgemisches in der Kälte

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1558.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2191.

[3]) Auch die Frage, ob bei der Sulfonirung des (4) Nitrometaxylols nicht mehrere Isomere erhalten werden können, lasse ich eben untersuchen.

ist ein grosser Theil der (6) Nitroxylolsulfonsäure in grossen Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 132° (uncorr.) zeigen, auskrystallisirt. Die in der salpetersauren Lösung gebliebenen 3 isomeren Säuren trennt man am besten, nach Entfernen der Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit vielem Wasser, durch Ueberführung in ihre Barytsalze. Von diesen ist das der (2) Nitroxylolsulfonsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich, so dass es beim Neutralisiren von concentrirten Lösungen der Säuren mit Baryumcarbonat vollkommen ungelöst bleiben kann, und aus diesem Grund mag es wohl auch bei den früheren Untersuchungen der Beobachtung entgangen sein. Auch in heissem Wasser ist es nicht leicht löslich und scheidet sich aus der kochenden Lösung schon bei wenigem Abkühlen in Form silberglänzender Blättchen aus. Es ist also schon äusserlich mit dem in Nadeln krystallisirenden, viel leichter löslichen Barytsalz der (6) Nitroxylolsulfonsäure nicht zu verwechseln. Das Barytsalz der (5) Nitroxylolsulfonsäure ist von den 3 isomeren das leichtest lösliche und wird aus den letzten Mutterlaugen in Form einer pulverigen Ausscheidung oder auch in kugelig warzenförmigen Aggregaten erhalten.

Von noch nicht bekannten Derivaten der (6) Nitroxylolsulfonsäure haben wir dargestellt:

Das Kupfersalz, $(C_6H_2.[\overset{1.3}{C}H_3]_2.\overset{6}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3)_2.Cu + 6H_2O$, dargestellt aus dem Barytsalz durch Umsetzung mit Kupfersulfat; es ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in dünnen, durchsichtigen, grünen Tafeln, die durch ihre Farbe von dem blauen Kupfersalz der (2) Nitrosäure besonders charakteristisch verschieden sind. — Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 110° C.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	17.45	17.11 pCt.

Das Silbersalz, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{6}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3Ag + H_2O$, ist gleichfalls in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die ziemlich beständig sind, und deren verdünnte wässerige Lösung, wenn vor Licht geschützt, ohne Zersetzung zur Krystallisation eingedampft werden kann. Dargestellt wurde das Salz durch Zersetzen des Barytsalzes mit Silbersulfat.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.02	5.06 pCt.

Noch sei erwähnt, dass wir für das durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Sulfamid, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{6}{N}O_2.\overset{4}{S}O_2.NH_2$, den Schmelzpunkt zu 187° C. (uncorr.) fanden, abweichend von Limpricht's Angabe zu 179° C.

Die (2) Nitroxylolsulfonsäure, $C_6H_2 . (\overset{1.3}{C}H_3)_2 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_3H$, aus dem Barytsalz durch Fällen der Base mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und erst die stark concentrirte Lösung erstarrt zu einem, aus kleinen Blättchen bestehenden, farblosen Krystallbrei: Die so erhaltenen Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das sie z. Th. über Schwefelsäure, vollständig bei 100° C. abgeben:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.03	6.97 pCt.

Die entwässerte Säure schmilzt bei 144° C. (uncorr.). — Sie löst sich leicht — viel leichter als die (6) Nitrosäure — in Salpetersäure, schwerer dagegen in Schwefelsäure, und krystallisirt aus dieser letzteren in wasserfreien, durchsichtigen, regellos blättrigen Krystallen. — Auch in Alkohol ist sie gut löslich, ebenso in nicht unbeträchtlicher Menge in Wasser oder Alkohol enthaltendem Aether, unlöslich dagegen ist sie in reinem Aether, Chloroform u. s. w. Ihre Salze sind durchweg schwerer in Wasser löslich, als die entsprechenden Salze der (6) Nitrosäure. Die entwässerte Säure führte bei den Analysen zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
C	41.60	41.56 pCt.
H	4.08	3.89 »
N	6.23	6.06 »

Das Kaliumsalz, $C_6H_2 . (\overset{1.3}{C}H_3)_2 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_3K + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.13	3.24 pCt.

Das Natriumsalz, $C_6H_2 . (\overset{1.3}{C}H_3)_2 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_3Na + H_2O$, wird schon in grösseren, farblosen Krystallblättchen erhalten, die in kaltem Wasser mässig löslich sind. Die Bestimmung der Krystalle ergab:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.47	6.64 pCt.
Na [1])	8.63	8.48 »

Das Baryumsalz, $[C_6H_2 . (\overset{1.3}{C}H_3)_2 . \overset{2}{N}O_2 . \overset{4}{S}O_3]_2Ba$, ist auch in kochendem Wasser schwer löslich; wird beim langsamen Krystallisiren einer verdünnten Lösung in quadratcentimetergrossen, glänzenden Blättern erhalten, die wasserfrei sind.

	Gefunden	Berechnet
Ba	22.72	22.95 pCt.

[1]) Nicht entwässertes Salz.

Das Kalksalz ist gleichfalls schwer löslich in Wasser und krystallisirt ebenfalls in wasserfreien Krystallblättchen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	7.52	8.00 pCt.

Das Bleisalz ist noch schwerer löslich in Wasser, bildet weisse, kleine Blättchen, die kein Krystallwasser haben.

Das Kupfersalz, $[C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3]Cu + 2H_2O$, ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem weniger löslich und krystallisirt in blauen, besonders schön ausgebildeten Tafeln[1]), die 2 Moleküle Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.40	6.44 pCt.

Das Silbersalz, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3Ag + \frac{1}{2}H_2O$, ist eins der löslicheren Salze dieser Säure und krystallisirt in kleinen, weissen Blättchen, die im trockenen Zustande lichtbeständig sind und ½ Molekül Wasser enthalten. Ihre Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	2.90	2.60 pCt.
Ag	31.44	31.05 »

Das Sulfonchlorid, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{S}O_2Cl$, krystallisirt in grossen, farblosen Säulen, die bei 96° C. (uncorr.) schmelzen. Im Schmelzpunkte steht es also dem Chloride der (6)-Nitrosäure (Schmp. 98° C.) nahe, unterscheidet sich aber von diesem sowohl in seiner Krystallform, wie durch seine grössere Löslichkeit in Aether.

	Gefunden	Berechnet
Cl	14.13	14.23 pCt.

Das Sulfamid, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{2}{N}O_2.\overset{4}{S}O_2NH_2$, bildet farblose Nadeln oder Säulen, leicht löslich in Aether und in Alkohol, die bei 172° C. (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	41.65	41.74 pCt.
H	4.51	4.35 »
N	12.46	12.17 »

Die (5) Nitroxylolsulfonsäure: $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3H$ ist in Wasser ungemein leicht löslich, so dass sie aus dieser Lösung nicht in Krystallen erhalten werden kann; aus Salpetersäure, in der

---

[1]) Mit der krystallographischen Untersuchung der verschiedenen isomeren Verbindungen ist Hr. Prof. Beckenkamp soeben noch beschäftigt.

sie etwas schwerer löslich ist, wird sie durch Verdampfen der Lösung im Exsiccator in Form von kleinen Warzen, die aus farblosen Blättchen gebildet sind, erhalten. Diese Kryställchen sind sehr hygroskopisch und ballen sich beim Trocknen leicht zusammen; sie schmelzen gegen 95—100° C. (uncorr.). — Die Salze der (5) Nitroxylolsulfonsäure sind durchweg in Wasser sehr leicht löslich, und bilden weniger schöne Krystalle, als die entsprechenden Verbindungen der isomeren Säuren.

Das Kaliumsalz, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3K$, ist in Wasser sehr leicht löslich und bildet kleine, meist rosettenartig gruppirte Blättchen, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Natriumsalz, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.NO_2.SO_3Na + H_2O$, ist fast noch leichter löslich in Wasser und krystallisirt in kleinen, aus Nädelchen bestehenden, sternförmigen Gruppen. Die Bestimmungen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.54	6.64 pCt.
Na	8.62	8.49 »

Das Baryumsalz fällt aus der alkoholisch-wässrigen Lösung in aus feinen Nädelchen bestehenden Flocken, die $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthalten; in Wasser sehr leicht löslich.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.2	4.32 pCt.
Ba	21.7	21.90 »

Eine Baryumbestimmung des entwässerten Salzes liess finden: 22.73 pCt., während sich 22.94 pCt. Baryum berechnen.

Das Calciumsalz entspricht der Formel: $(C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3)_2Ca + 6H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich, hinterbleibt es beim Eindunsten der Lösung in feinen, weissen, glänzenden Nädelchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	17.33	17.76 pCt.

Das Bleisalz, $(C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3).\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3)_2Pb + H_2O$, ist immerhin noch recht leicht in Wasser löslich, krystallisirt in kleinen, farblosen Blättchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.88 [1])	5.12 pCt.

[1]) Alle diese Salze verlieren schon über Schwefelsäure im Exsiccator Wasser, daher bei allen Bestimmungen der etwas zu geringe Befund.

Das Kupfersalz, $(C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3)_2Cu + 6H_2O$, ist auch in kaltem Wasser ausserordentlich leicht löslich, es bildet beim langsamen Eindunsten der Lösung kleine, sternförmige Krystallgruppen, die aus feinen, blassgrünen Nädelchen bestehen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	17.13	17.11 pCt.

Das Silbersalz, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_3Ag + H_2O$, durch doppelte Umsetzung aus dem Barytsalz mit Silbersulfat gewonnen, krystallisirt aus der wässrigen Lösung, die, wenn vor dem Licht geschützt, ohne wesentliche Zersetzung eingedampft werden kann, in kleinen, zu schwachgelb gefärbten Warzen gruppirten Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. — Die Analysen des krystallisirten Salzes ergaben:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.93	5.06 pCt.
C	26.73	26.96 »
H	2.96	2.81 »
Ag	30.07	30.34 »

Eine Stickstoffbestimmung des entwässerten Salzes ergab einen Gehalt von 4.46 pCt. Stickstoff. Berechnet 4.14 pCt. Stickstoff.

Das Sulfonchlorid, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_2Cl$, wird durch Umsetzung der trocknen Salze mit Phosphorpentachlorid leicht erhalten; es bildet farblose, regellos blättrige Kryställchen, die in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol u. s. w. leicht löslich sind und bei 97° C. (uncorr.) schmelzen. Beim Kochen mit Wasser scheint das Chlorid sich schneller zu zersetzen, als seine Isomeren.

	Gefunden	Berechnet
Cl	13.89	14.23 pCt.

Das Sulfamid, $C_6H_2.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.\overset{5}{N}O_2.\overset{4}{S}O_2NH_2$, aus dem Chlorid durch Umsetzung mit concentrirtem Ammoniak und Ausziehen des Reactionsproductes mit Aether dargestellt, ist in Aether, Alkohol u. s. w. ungemein leicht löslich und krystallisirt am besten aus wässrigem Alkohol in kleinen, farblosen Nädelchen, die bei 108° C. (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	12.69	12.17 pCt.

Wenn es nach der Bildungsweise der beiden neuen Nitroxylolsulfonsäuren wohl auch kaum zweifelhaft sein kann, dass in ihnen so, wie es in den oben gegebenen Formeln ausgedrückt ist, wirklich die Stellungen (2) resp. (5) von den Nitrogruppen eingenommen werden, so soll es doch nicht unterlassen werden, den Stellungsnachweis auch

direct zu führen, und darauf abzielende Versuche habe ich bereits mit Hrn. Gildemeister in Angriff genommen.

Das von Limpricht und Gronow[1]) durch längeres Erhitzen mit concentrirtester Salpetersäure erhaltene Dinitroderivat der (1.3)Xylol-(4)sulfonsäure entsteht nach unseren Versuchen schneller durch Eintragen der Sulfonsäure in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure (1 Theil Sulfonsäure, 2 Theile Salpetersäure, 3 Theile Schwefelsäure). Die Reaction ist eine äusserst lebhafte, die Temperatur bis zum Sieden der Salpetersäure steigernde. Auch wird ein Theil der Sulfonsäure dabei zersetzt unter Bildung von Trinitroxylol, welches aus der beim Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser sich ausscheidenden Substanz leicht rein mit dem Schmelzpunkt 176° C. (uncorr.) gewonnen werden konnte, und welches also mit dem bekannten Trinitroderivat des Metaxylols identisch ist. — Von Dinitroxylolsulfonsäuren wird auch auf diesem Wege der Nitrirung nur die eine erhalten, deren Chlorid bei 123° C. und deren Amid bei 193° C., genau so wie es schon von Gronow angegeben ist, schmelzen. Dieselbe Säure haben wir ferner durch Nitriren sowohl der (6)Nitroxylolsulfonsäure, wie auch der (2)Nitroxylolsulfonsäure erhalten, und danach ist sie als (6.2)Dinitroxylolsulfonsäure zu bezeichnen, entsprechend der Formel: $C_6H.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.(\overset{6.2}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_3H$. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser und bildet beim Eindunsten ihrer Lösung eine undeutliche Krystallmasse, die sehr hygroskopisch ist und schon bei Handwärme schmilzt.

Den Angaben Gronow's über die Salze sei noch hinzugefügt, dass das Baryumsalz ausser in den meist büschelförmig vereinigten Nadeln mit 3 Molekülen Wasser unter Umständen auch in Form von Blättchen mit nur 2 Molekülen Wasser erhalten wird, ein Umstand, der uns Anfangs zu der Vermuthung veranlasst hatte, dass wir eine andere Dinitrosäure, als die von Limpricht und Gronow beschriebene, unter Händen hätten.

Das (6.2)dinitroxylolsulfonsaure Natron krystallisirt in farblosen, in Wasser mässig leicht löslichen Blättern, die 1 Molekül Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	5.56	5.69 pCt.

Das Calciumsalz, in Wasser leicht löslich, bildet büschelförmig vereinigte Nadeln mit 3½ Molekülen Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.63	9.63 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2192.

Das Kupfersalz, $[C_6H.(\overset{1.5}{C}H_3)_2.(\overset{6.2}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_3]_2Cu + 2^1/_2H_2O$, in Wasser ziemlich leicht löslich, bildet beim langsamen Krystallisiren wohlausgebildete, blaugrüne Täfelchen, welche ihr Krystallwasser vollständig erst beim Erhitzen auf 150° C. abgeben.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.63	6.84 pCt.

Während aus der Xylolsulfonsäure sowohl beim anhaltenden Kochen mit rauchender Salpetersäure, wie beim Behandeln mit dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nur die (6.2)-Dinitroverbindung entsteht, erhält man neben der letzteren noch eine zweite Dinitroxylolsulfonsäure, wenn man die Lösung von 1 Theil Xylolsulfonsäure in dem gleichen bis doppelten Gewicht Eisessig mit einer Mischung von je einem Theil rauchender Salpetersäure, einem Theil rauchender Schwefelsäure und einem Dritttheil Phosphorpentoxyd auf dem Wasserbade so lange kocht, bis die Entwicklung rother Dämpfe aufgehört hat. Da diese zweite Dinitrosäure auch aus der (6)-Nitro- und der (5)-Nitroverbindung beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure gebildet wird, so ist damit ihre Beziehung als

(6.5)-Dinitroxylolsulfonsäure sicher bestimmt. Nachdem aus den Reactionsmassen der Nitrirung die flüchtigen Säuren durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser entfernt sind, werden die beiden Dinitrosäuren als Baryt- oder Bleisalze getrennt. Die Verbindungen der (6.5)-Dinitrosäure sind durchweg leichter löslich. — Die freie Säure ist in Wasser äusserst leicht löslich und erstarrt beim Eindunsten dieser Lösung zu einer aus mikroskopischen Blättchen bestehenden Krystallmasse; etwas deutlicher krystallisirt erhält man sie aus Schwefelsäure. Die Krystalle schmelzen zwischen 60—70° C.

Das Kaliumsalz ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt beim Eindunsten dieser Lösung in zu Büscheln gruppirten Nadeln, die wasserfrei sind.

Das Natriumsalz bildet gleichfalls kleine, farblose, nadelförmige Krystalle, die aber 1 Molekül Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	10.56	10.78 pCt.
Na	7.59	7.72 »

Das Baryumsalz wird in 2 verschiedenen Formen erhalten, und zwar entweder aus stark concentrirten, heissen Lösungen in feinen, zu Flocken vereinigten, farblosen Nadeln, die $^1/_2$ Molekül Wasser enthalten, oder beim langsamen Eindunsten

seiner verdünnten Lösungen in meist sternförmig gruppirten, prismatischen Krystallen mit $2^1/_2$ Molekülen Krystallwasser.

Das Kalksalz trocknet zu einer undeutlich krystallinischen, aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestehenden Masse ein, welche 5 Moleküle Wasser enthalten.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	13.61	13.24 pCt.
Ca	6.68	6.78 »

Das Bleisalz ist etwas schwerer löslich und krystallisirt in wohlausgebildeten, tafelförmigen Krystallen, die schwach gelblich gefärbt erscheinen; sie enthalten $4^1/_2$ Moleküle Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.77	9.66 pCt.

Das Kupfersalz bildet beim langsamen Eindunsten seiner wässrigen Lösung kleine, blassgrüne, in der Regel sternförmig gruppirte Blättchen, welche 4 Moleküle Wasser enthalten und dasselbe beim Trocknen auf 110° C. vollständig entlassen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	10.68	10.51 pCt.

Das Sulfonchlorid, $C_6H.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.(\overset{0.5}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_2Cl$, entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Zusammenreiben der trockenen Salze mit Phosphorpentachlorid. Es löst sich leicht in Aether und Chloroform, scheidet sich aber aus beiden Lösungsmitteln nur in undeutlichen Krystallmassen ab. Unterschied von seinem isomeren (6 . 2) Dinitroxylolsulfonchlorid, das namentlich aus Chloroform ausgezeichnet schön krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 117—118° C. (uncorr.).

	Gefunden	Berechnet
Cl	11.72	12.05 pCt.

Das Sulfonamid, in der üblichen Weise aus dem Chlorid dargestellt, krystallisirt gleichfalls aus Aether, Chloroform u. s. w. schlecht, nur in undeutlichen Krystallmassen; aus wässrigem Alkohol krystallisirt es am besten in kleinen, farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt sich zu 158° C. (uncorr.) ergab.

	Gefunden	Berechnet
C	34.66	34.91 pCt.
H	3.53	3.27 »
N	15.70	15.27 »

Die dritte, theoretisch mögliche Dinitrosäure von der Bindung: $C_6H.(\overset{1.3}{C}H_3)_2.(\overset{2.5}{N}O_2)_2.\overset{4}{S}O_3H$, haben wir bisher auf keine Weise erhalten können, und ebenso scheint es nicht möglich, eine dritte Nitrogruppe in die Xylolsulfonsäure einzuführen.

Die Untersuchung der neu beschriebenen Säuren wird von Hrn. Gildemeister fortgesetzt.

Freiburg, im Mai 1886.

---

299. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.

[Aus dem Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai.)

Das Pyren, welches — mit andern Kohlenwasserstoffen gemengt — bereits *in Laurent's* [1]) Händen war, wurde *in reinem Zustande* zuerst von Gräbe [2]) im Jahre 1870 isolirt. Obwohl unter den vielen Thatsachen, die von dem Entdecker [2]) selbst und nach ihm von Hintz [3]), G. Goldschmidt [4]) und G. Goldschmidt und Wegscheider [5]), festgestellt wurden, und welche eine grosse Anzahl von Derivaten des Pyrens kennen gelehrt haben, keine einzige ist, welche sichere Anhaltspunkte zur Aufstellung einer Constitutionsformel lieferte, hat es doch an Formelspeculationen [6]) [7]) über das Pyren nicht gefehlt und die nachfolgende Untersuchung ist aus dem Wunsche hervorgegangen, den schwanken Grund der Vermuthung, auf welchem dieselben ruhen, durch den sicheren Boden experimenteller Thatsachen zu ersetzen.

Die folgenden Mittheilungen stellen die Resultate in möglichst summarischer Form dar; die experimentellen Details, besonders die äusserst mühevolle und langwierige Darstellung des Pyrens aus dem

---

[1]) Ann. chim. phys. 66, 166.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 158, 285; Diese Berichte III, 742.
[3]) Inaug. Dissert., Strassburg 1878 und Diese Berichte X, 2143.
[4]) Monatshefte f. Chemie 1883, 237.
[5]) Monatshefte f. Chemie 1883, 309.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 158, 298, Gräbe.
[7]) Diese Berichte XI, 1224, Atterberg.

uns als Rohmaterial vorliegenden Stuppfett würden einen für diese Zeitschrift ungebührlich breiten Raum beanspruchen und sollen deshalb Gegenstand einer ausführlicheren Abhandlung in Liebig's Annalen werden.

Die Arbeit habe ich im Sommer 1885 in Gemeinschaft mit Hrn. Kranzfeld begonnen und — als dieser bald darauf nach Odessa zurückkehrte — mit Hrn. Philip fortgesetzt.

Pyrenchinon, $C_{16}H_8O_2$.

Dass das Pyrenchinon in die Classe der Diketone gehört, geht mit Sicherheit aus den Versuchen Gräbe's hervor; durch Prüfung der in neuerer Zeit bekannt gewordenen Reactionserscheinungen der Orthodiketone (das Verhalten gegen Orthodiamine, welches zur Bildung von Chinoxalinen führt[1]) und die Farbreaction gegen mit etwas Alkali versetzten Alkohol[2]) haben wir feststellen können, dass die beiden Carbonyle des Pyrenchinons, $C_{14}H_8\begin{cases}CO\\CO\end{cases}$, keinesfalls direct mit einander verbunden sind.

Pyrensäure, $C_{15}H_8O_5$.

Hintz beobachtete zuerst, dass bei der Oxydation des Pyrens mit Chromsäure neben Pyrenchinon ein in kohlensaurem Natrium lösliches Product entsteht, welches in gelben, dicken, kurzen Nadeln krystallisirt und den analytischen Ergebnissen zufolge die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_4$ besitzt, eine Formel, die durch weitere Reactionen nicht gestützt ist. Goldschmidt, welcher, wie er sagt, nicht so glücklich war, das Product in der von Hintz beschriebenen Krystallform zu erhalten, analysirte eine Reihe Präparate verschiedener Darstellung mit unter einander differirenden Zahlenergebnissen, unter denen eines und zwar das, welches aus der am sorgfältigsten gereinigten Substanz erhalten war, ebenfalls zur Formel $C_{15}H_6O_4$ stimmt.

Hintz betrachtet den in Soda löslichen Körper nicht als Säure. Goldschmidt äussert sich gar nicht über seine chemische Natur; Hintz' Ansicht rührt vielleicht daher, dass er eine Baryumverbindung daraus dargestellt hat, deren Metallgehalt in keine Beziehung zur Formel des ursprünglichen Körpers zu bringen war.

Dieser in kohlensaurem Natrium lösliche Theil der Oxydationsproducte des Pyrens bildete den Ausgangspunkt unserer Untersuchung.

---

[1]) Hinsberg, Diese Berichte XVII, 319, und Körner, Diese Berichte XVII, Ref. 519.

[2]) Bamberger, Diese Berichte XVIII, 865.

Derselbe besitzt in dem Zustande, in welchem ihn Hintz und Goldschmidt zur Analyse brachten, nämlich nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig, in der That die Zusammensetzung $C_{15}H_6O_4$. Der Process des Umkrystallisirens hat jedoch den ursprünglichen Körper, der durch Säuren aus der Sodalösung abgeschieden wird, chemisch verändert, indem er ihm die Elemente des Wassers entzog; die Zusammensetzung des direct gefällten Productes entspricht der Formel $C_{15}H_8O_5$, und letzteres ist eine gut definirte Säure, für welche wir den Namen Pyrensäure vorschlagen. Durch Erhitzen auf 120° oder durch Umkrystallisiren aus Eisessig verwandelt sich dieselbe in ihr Anhydrid, $C_{15}H_6O_4$, eben das Product, welches von den früheren Forschern zur Analyse verwendet wurde; dass eine Anhydridbildung beim Umkrystallisiren stattfindet, ist leicht daran zu erkennen, dass die momentane Lösbarkeit in Ammoniak verloren geht. Dass das entweichende Wasser kein Krystallwasser ist, wird durch die gleich zu erwähnende Zusammensetzung des Baryum- und Silbersalzes erwiesen.

Pyrensäure scheidet sich in prächtig glänzenden, flimmernden Blättchen von goldgelber Farbe auf Zusatz von Säuren zu den Lösungen ihrer Salze aus. Das Anhydrid krystallisirt aus Eisessig in kurzen, glasglänzenden, gelben Nadeln.

Pyrensäure ist zweibasisch, wie aus der Analyse des Silber- und Baryumsalzes hervorgeht, daher ihre Formel $C_{15}H_8O_5 = C_{13}H_6O\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$; die leichte Bildung des Anhydrids und ebenso die gleich zu erwähnende des Imids beweist die Orthostellung der zwei Carboxylgruppen; daher die Säure $C_{15}H_8O_5 = C_{13}H_6O\begin{cases}COOH\,(1)\\COOH\,(2)\end{cases}$ und das Anhydrid $C_{15}H_6O_4$ $= C_{13}H_6O\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>O$.

Löst man die Säure in Ammoniak auf, so scheidet sich in der Kälte nach kurzem Stehen, beim Erwärmen momentan ein aus flimmernden, messinggelben Blättchen bestehender Niederschlag aus, welcher das Imid der Pyrensäure darstellt und die Formel $C_{15}H_7O_3N$ $= C_{13}H_6O\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>NH$ besitzt.

Hintz beobachtete bereits, dass die ammoniakalische Lösung des Körpers $C_{15}H_6O_4$ »schon beim Stehen an der Luft einen schweren, gelben Niederschlag als Product der Einwirkung abscheidet«; dieser gelbe Niederschlag ist nichts anderes als das erwähnte Imid, dessen Bildung ohne Betheiligung der Luft erfolgt.

Dasselbe ist auch die Ursache, dass Hintz in seiner Baryumverbindung einen in keinem einfachen Verhältniss zum Körper $C_{15}H_6O_4$

stehenden Metallgehalt fand; er stellte die Verbindung durch Auflösen des Pyrensäureanhydrids in Ammoniak und Zusatz von Chlorbaryum dar; als wir nach dieser Vorschrift verfuhren, erhielten wir fast die gleichen Procentzahlen für Baryum wie Hintz, die auch wir in keine Beziehung zur Pyrensäureformel bringen konnten; als wir aber das Ammoniak als Lösungsmittel vermieden und durch Natriumhydrat ersetzten, zeigte der nun gefundene Baryumgehalt, dass an Stelle zweier Wasserstoffatome in der Pyrensäure ein Baryumatom getreten, letztere also zweibasisch ist; die Bestimmung des Silbers im Silbersalz, das ebenfalls unter Ausschluss von Ammoniak dargestellt wurde, bestätigte die Bibasicität. Wendet man Ammoniak zur Darstellung der Salze an, so bildet sich Pyrensäureimid und der Metallgehalt wird in Folge dessen zu niedrig gefunden.

Die Function des Sauerstoffatoms, das der in der Pyrensäure, $C_{13}H_6O\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (2)\end{cases}$, enthaltenen Atomgruppe $C_{13}H_6O$ angehört, stellten wir durch die Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin und salzsaurem Hydroxylamin fest, welche in der neutralen Alkalisalzlösung[1]) der Pyrensäure — nahezu momentan — prächtig krystallisirende, gefärbte Niederschläge erzeugen; daraus ergiebt sich die Anwesenheit eines Carbonyls und die Pyrensäureformel löst sich auf in die Zeichen $C_{12}H_6(CO)\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (2)\end{cases}$.

Liesse sich bezüglich der Stellung dieses Carbonyls zu den Carboxylgruppen der Nachweis führen, dass dasselbe mit einer derselben direct verbunden ist, so nähme die Formel der Pyrensäure die noch präcisere Form $C_{12}H_6\begin{cases}CO\cdots COOH\\COOH\end{cases}$ an, in deren Gewande sie als eine α-Keto-o-dicarbonsäure erschiene.

Der Beweis der α-Stellung des Carbonyls zu Carboxylgruppen in Ketonsäuren stützt sich auf eine jüngst von Homolka[2]) mitgetheilte Beobachtung, der zufolge α-Ketonsäuren sehr leicht Kohlensäure abspalten und daher wie Aldehyde reagiren; so z. B. gegen Dimethylanilin und Chlorzink unter Bildung von Leukobasen der Triphenyl-

---

[1]) Ich habe diese Darstellungsweise von Hydrazin- und Hydroxylaminderivaten stets mit gutem Erfolg bei Ketonsäuren angewandt, so z. B. diese Berichte XVIII, 2563 und Ann. Chem. Pharm. 229, 150, 155, 158; man setzt zu einer neutralen Salzlösung der Keton- (jedenfalls auch Aldehyd-) Säure salzsaures Hydroxylamin resp. salzsaures Phenylhydrazin; die Ausscheidung der freien Ketoxim- resp. Hydrazinsäure beginnt meist nach wenigen Augenblicken, und momentan beim Erwärmen. Bamberger.

[2]) Diese Berichte XVIII, 987.

methangruppe. Die Pyrensäure zeigt diese Reaction in der That ebenfalls; mit den genannten Agentien längere Zeit und stark erwärmt, erzeugt sie unter schwacher Kohlensäureentwicklung eine Leukobase, welche durch Oxydation mittelst Braunstein und Schwefelsäure und nachheriges Abstumpfen der Säure mit Natriumacetat in einen tiefgrünen Farbstoff übergeführt wird, der zweifellos zur Gruppe des Rosanilins gehört; eine anscheinende Bestätigung dieser auf die α-Stellung des Carbonyls deutenden Reaction fand sich in dem Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und essigsaures Natrium, welche bei langem und starkem Kochen ebenfalls unter schwacher Kohlensäureentwicklung einwirken. Obwohl die für α-Ketonsäuren charakteristischen Reactionen auch bei der Pyrensäure zu beobachten sind, sind wir dennoch geneigt, sie nicht als dieser Körperklasse zugehörig zu betrachten; einmal ist die sowohl bei der Einwirkung von Dimethylanilin und Chlorzink, als auch bei derjenigen von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium eintretende Kohlensäureentwicklung äusserst schwach und nur bei anhaltendem starkem Kochen nachweisbar, während die α-Ketonsäuren sehr leicht, oft schon in der Kälte unter Kohlensäurebildung reagiren; dann aber spricht die Natur der Phenylhydrazinverbindung, die aus der Pyrensäure entsteht und die in der folgenden Mittheilung näher charakterisirt werden soll, entschieden gegen die Auffassung als α-Ketodicarbonsäure.

Das im Vorhergehenden beschriebene Verhalten der Pyrensäure beweist, dass ihr die Formel $C_{12}H_6(CO)\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (2)\end{cases}$ zu geben ist; die Auflösung des Atomcomplexes $C_{12}H_6(CO)$ soll den Gegenstand der in kurzer Zeit folgenden Mittheilung bilden[1]).

---

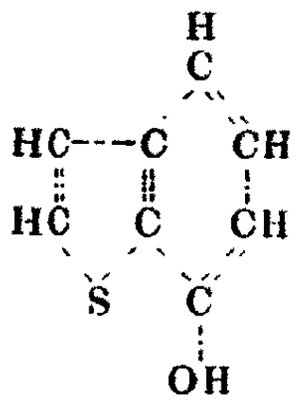
[1]) Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, auf eine im vergangenen Jahre veröffentlichte Untersuchung über das Chrysen (Diese Berichte XVIII, 1931) hinzuweisen, deren Abschluss mir bisher wegen Mangel an Material unmöglich war; ich würde den Herren Fachgenossen, die mir eine Quelle für Chrysen verschaffen könnten, zu grossem Dank verpflichtet sein.

Bamberger.

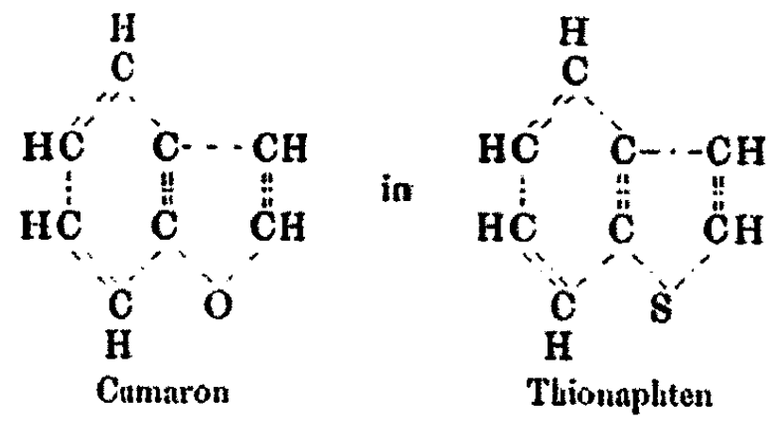
300. Victor Meyer: Ueber Thionaphten.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die überaus interessanten Mittheilungen über Furfuranderivate des Naphtalins, welche Herr Professor Hantzsch in dem soeben erschienenen Heft 8 [1]) der Berichte veröffentlicht, zumal sein Hinweis, dass das Thiophen der Naphtalinreihe (welches ich Thionaphten nennen möchte) bisher noch unbekannt sei, veranlasst mich zu der Mittheilung, dass Herr A. Biedermann in meinem Laboratorium das α-Naphtol der Thiophenreihe, nämlich die Verbindung:



gewonnen hat, indem er den von ihm früher[2]) dargestellten Thiophenaldehyd nach der Fittig'schen Methode mit Bernsteinsäure condensirte. Das Oxythionaphten gleicht dem α-Naphtol in seinen Eigenschaften und Reactionen auf das vollkommenste und wird von seinem Entdecker demnächst genau beschrieben werden. Ich selbst bin mit Versuchen beschäftigt, durch Einwirkung von Schwefelphosphor das Cumaron:



Cumaron — in — Thionaphten

zu verwandeln.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1290 ff.
[2]) Diese Berichte XIX, 636.

301. E. Lutz: Ueber den Abbau der Myristinsäure bis zur Laurinsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In den letzten Jahrgängen Dieser Berichte finden wir eine Reihe von Arbeiten von A. W. Hofmann: »Ueber die Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Amide«[1]). In diesen Arbeiten veröffentlicht der genannte Forscher Reactionen, durch welche es leicht ist, von einer Reihe in die nächst niedere hinabzusteigen. Es wurden diese Reactionen in der ersten bis neunten und in der achtzehnten Reihe durchgeführt. Ehestädt baute mit Hülfe derselben die Laurinsäure, $C_{11}H_{23}-COOH$, bis zur Säure der neunten Reihe ab.

Da nun in der neuesten Zeit in den Früchten von Myristica Surinamensis, wie C. Reimer und W. Will[2]) gezeigt haben, eine Quelle zur Darstellung von beliebigen Mengen von Myristin vorliegt, so habe ich auf Veranlassung von Hrn. Dr. Will das Studium der Myristinsäure und die Ueberführung derselben in die Derivate der Säuren der nächst niederen Reihen bis zur 12. Reihe mittelst der Hofmann'schen Reactionen unternommen.

Das verwandte Myristin, welches von den erwähnten Autoren durch Extraction mit Aether gewonnen wurde, zeigt den constanten Schmelzpunkt 55°; es bildet eine seideglänzende, in Alkohol, Benzol und Chloroform leicht lösliche Krystallmasse von der Zusammensetzung $(C_3H_5)(C_{14}H_{27}O_2)_3$.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	74.79	74.65 pCt.
H	11.91	12.06 »
O	13.3	— »
	100.00	

Bringt man das aus Aether umkrystallisirte Myristin bei 55° zum Schmelzen und kühlt rasch ab, so schmilzt dasselbe beim nächsten Erhitzen wieder bei 55°. Steigert man aber nun die Temperatur bis 57° und lässt erstarren, so schmilzt die Masse beim Erwärmen nicht wieder bei 55°, sondern bei 49°, welchen Schmelzpunkt sie auch beibehält, wenn man sofort abkühlt; erhitzt man sie aber etwa ½ Minute lang bei 50° und kühlt ab, so zeigt sich wieder der ursprüngliche Schmelzpunkt 55°. Man kann leicht und wiederholt die eine Modi-

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2725; XV, 407, 752, 762; XVII, 1406; XVIII, 2734.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2011.

fication in die andere überführen. Diese von C. Reimer und W. Will angegebene Eigenschaft fand ich durch einen Versuch bestätigt.

Das Myristin wurde nun nach dem Krafft'schen [1]) Verfahren durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge weiter auf Myristinsäure verarbeitet.

Nach häufigem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhält man die Säure als weisse, seideglänzende Krystallmasse, die bei 54° schmilzt, unlöslich in Wasser und leicht löslich in Aether ist.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.69	73.50 pCt.
H	12.28	12.42 »
O	14.03	— »

Die Eigenschaften dieser aus Myristica Surinamensis hergestellten Myristinsäure stimmen genau mit der von Playfair [2]) in der Muskatbutter (von *Myristica moschata*) aufgefundenen Säure überein. Sie kommt auch als Glycerinäther neben dem der Oelsäure im Otobafett vor [3]), neben Laurinsäure im Dikabrod [4]), in geringerer Menge neben anderen fetten Säuren im Kokosnussöl [5]) und im Wallrat [6]). Ausserdem hat sie kürzlich Nördlinger [7]) im Bicuhybafett nachgewiesen.

Die reine Myristinsäure wurde in das zugehörige Amid übergeführt. Zu diesem Zweck wurde zunächst der Myristinsäureäthyläther, $C_{13}H_{27}---COOC_2H_5$, hergestellt. Die concentrirte, heisse, alkoholische Lösung der Myristinsäure sättigte man mit trockener Salzsäure, hob den auf der Oberfläche sich anlagernden Aether ab und reinigte ihn durch wiederholte Destillation. Bei 295° geht dieser schon von Playfair [8]) hergestellte Körper als wasserhelle, mit Wasserdämpfen schwer flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeit über, die in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer weissen, krystallinischen, bei 11° schmelzenden Masse erstarrt, unlöslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, aber leichter in Petroleumbenzin löslich ist.

---

[1]) Diese Berichte XII, 1669.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 38, 155.

[3]) Uricöchea, Ann. Chem. Pharm. 91, 369.

[4]) Oudemans, Jahresb. 1860, 322.

[5]) Görgey, Ann. Chem. Pharm. 66, 314.

[6]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 92, 291.

[7]) Diese Berichte XVIII, 2617.

[8]) Ann. Chem. Pharm. 38, 158. (Playfair giebt das spec. Gewicht dieses Aethers zu 0.864 an.)

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	75.00	74.88 pCt.
H	12.5	12.80 »
O	12.5	— »
	100.00	

Myristinamid.

Nach der Methode von Liebig[1]) wurden 25 g Myristinsäureäthyläther mit überschüssiger, 30 procentiger, wässriger Ammoniakflüssigkeit im geschlossenen Glasrohr bei einer Temperatur von 220 bis 230° fünf bis sechs Stunden lang digerirt. Nach dem Erkalten zeigte sich in der Röhre eine fast weisse, an den Rändern dunkelgefärbte, blätterige Krystallmasse, welche unter einer Handpresse abgepresst wurde; trotzdem diese Operation mehrfach wiederholt wurde, enthielt das Product noch immer geringe Spuren von unzersetzt gebliebenem Myristinsäureäthyläther, den man durch Anreiben mit einer geringen Menge Aether und durch rasches Absaugen desselben entfernen musste. Das nun fast reine Amid wurde öfter aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen weissen, glänzenden Blättchen zeigen den constanten Schmelzpunkt 102° und sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Benzol und Chloroform, durch welche Eigenschaften dieser Körper mit dem von Massino[2]) aus dem Trimyristin, $(C_3H_5)(C_{14}H_{27}O_2)_3$, hergestellten Myristinamid identificirt ist, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	74.01	73.82 pCt.
H	12.78	12.95 »
N	6.17	6.40 »
O	7.04	— »
	100.00	

Die Ausbeute war unter den angegebenen Bedingungen etwa 50 pCt.; sie verringert sich auf 25 pCt., wenn man acht Stunden lang bei 150° digerirt, und bis auf 12 pCt. beim zwölfstündigen Digeriren im Wasserbade; auch bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak wurden die Ausbeuten geringer. Die Verluste rühren zum grössten Theile von unzersetzt gebliebenem Aether her, theils aber auch von einer geringen Ammoniaksalzbildung.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 9, 129.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 202, 174.

Auch das von Dumas angegebene, von A. W. Hofmann verbesserte Verfahren zur Herstellung der Amide lieferte keine bessere Ausbeute. Myristinsaures Ammoniak wurde im geschlossenen Rohr 5—6 Stunden lang einer Temperatur von 230° ausgesetzt, das Product mit Chlorbaryum versetzt und das myristinsaure Baryum vom Myristinamid durch Alkohol getrennt. Auch nach dieser Methode erhielt man etwa 50 pCt. Ausbeute. Das reine Amid wurde nun nach der Hofmann'schen Reaction in den Myristintridecylharnstoff,

$$CO\begin{cases} NH.C_{14}H_{27}O \\ NH\,C_{13}H_{27} \end{cases}$$

, übergeführt.

Es wurden 50 g (1 Mol.) Myristinsäureamid gut getrocknet und fein zerrieben, dann mit 36 g (1 Mol.) Brom sorgfältig in einer grösseren Porzellanschale gemischt. Auf Zusatz von 10 pCt. Natronlauge wurde, beim Erwärmen auf dem Wasserbade, die ganze Masse unter starker Volumenvergrösserung plötzlich schleimig und schneeweiss.

Nachdem man nun noch etwa 15 Minuten lang bei 100° digerirt hatte, liess man erkalten, säuerte schwach mit Salzsäure an, filtrirte und presste zwischen Leinen den auf dem Filter gebliebenen Rückstand trocken. Der so gebildete weisse Kuchen von blätterigem Gefüge besteht in grösserer Menge aus Myristintridecylharnstoff neben wenig Myristinamid. Die Trennung dieser beiden Körper bietet keine Schwierigkeit, da das Amid leicht, der Harnstoff aber fast unlöslich in kaltem Alkohol ist. Aus viel heissem Alkohol krystallisirt letzterer beim Erkalten in sternförmig gruppirten, weissen, seideglänzenden Nädelchen, die bei 103° schmelzen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	74.33	74.23 pCt.
H	12.39	12.65 »
N	6.2	6.52 »
O	7.08	— »
	100.00	

Die Ausbeute, die etwa 90 pCt. beträgt, verringert sich wesentlich, wenn das verwendete Amid nicht ganz frei von Myristinsäureäthyläther ist, wodurch dasselbe schleimig wird und den Zutritt des Broms erschwert.

Zur Ueberführung dieses Harnstoffes in das Tridecylamin, $C_{13}H_{27}NH_2$, wurde derselbe scharf getrocknet und mit der gleichen Menge sehr fein zerriebenen Aetzkali's sorgfältig gemischt. Dieses Gemenge wurde alsdann in kleinen Portionen von etwa 30 g aus

Retorten ohne Kühler destillirt. Die Art der Zersetzung wird durch folgende Gleichung anschaulich gemacht:

$$CO\begin{cases} NH(C_{14}H_{27}O) \\ NH(C_{13}H_{27}) \end{cases} + 3KHO$$

Myristintridecylharnstoff

$$= \underbrace{C_{13}H_{27}NH_2}_{\text{Tridecylamin}} + \underbrace{C_{14}H_{27}KO_2}_{\text{Myristinsaures Kalium}} + K_2CO_3 + NH_3.$$

Es ging eine wasserhelle Flüssigkeit über, die rasch zu einer weissen Materie, wie es scheint einer Verbindung von Tridecylamin mit Wasser, erstarrte.

Sobald die Masse in der Retorte sich zu bräunen begann, wurde die Destillation unterbrochen und die geringe Menge des im Retortenrückstande gebliebenen Amins durch Aether extrahirt. Das in die Vorlage übergegangene Amin wurde mit Aetzkali getrocknet und dann bei Gegenwart von metallischem Natrium, um die letzten Spuren Wasser zurück zu halten, der Destillation unterworfen. Bei wiederholter Destillation ging bei 265° ein wasserfreies Product über, wie folgende Analyse zeigt.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	78.39	78.20 pCt.
H	14.58	14.81 »
N	7.03	7.24 »
	100.00	

Das Tridecylamin ist eine weisse, glänzende, fettige Materie von laugenartigem Geruch, die bei 27° schmilzt und bei 265° unzersetzt siedet; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether, verleiht Wasser eine schwache, aber auf Zusatz von Alkohol stark alkalische Reaction und zieht mit grosser Begierde Wasser an, um mit diesem eine weisse Gallerte zu bilden. Es absorbirt lebhaft Kohlensäure aus der Luft. 80 g des gemischten Harnstoffes gaben 24 g Amin, also 69 pCt. der von der Theorie verlangten Ausbeute.

Das salzsaure Salz krystallisirt in farblosen Nadeln, die sich schon bei 100° zersetzen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.07	14.79 pCt.

Platindoppelsalz, $PtCl_4 + 2(NH_2C_{13}H_{27}HCl)$. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Tridecylamins wurde durch Platinchlorid das gelblich gefärbte, in heissem Alkohol schwer lösliche Doppelsalz

gefällt. Dasselbe krystallisirt aus viel heissem Alkohol in glänzenden, gelben Flitterchen, die sich unter Schwärzung bei etwa 233° zersetzen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.32	24.27 pCt.

Das schwefelsaure Salz, $(C_{13}H_{27}NH_2)_2H_2SO_4$, scheidet sich aus heisser, concentrirter Lösung beim Erkalten in weissen, seideglänzenden, in Alkohol löslichen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, bei 200° sich zersetzenden Nädelchen aus.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
H_2SO_4	33.00	32.79 pCt.

Aus der Lösung des reinen Tridecylamins in heisser, wässeriger Oxalsäure scheiden sich beim Erkalten weisse, bei 100° sich zersetzende Blättchen aus, die in Alkohol leicht löslich sind, deren Analyse aber keine brauchbaren Resulate ergab.

Das Tridecylamin wurde nun durch Brom und Natronlauge in das Tridecylnitril übergeführt, wobei der Process im Sinne folgender Gleichungen verläuft:

$$C_{13}H_{27}NH_2 + 2BrBr + 2NaHO = C_{13}H_{27}NBr_2 + 2H_2O + 2BrNa;$$

Tridecylamin

$$C_{13}H_{27}NBr_2 + 2NaHO = C_{12}H_{25}CN + 2H_2O + 2BrNa\ ^1).$$

Tridecylnitril

Zu der in einem grösseren Kolben mit Rückflussrohr befindlichen wässerigen Lösung des salzsauren Tridecylamins goss man die entsprechende Menge Brom und machte die Flüssigkeit durch Natronlauge stark alkalisch, wodurch sich auf dem Boden des Gefässes ein dickes, rothbraunes Oel bildete, von welchem beim Erwärmen auf dem Sandbade kleine Stückchen nach oben stiegen und sich hier unter Rotiren zertheilten. Sobald das Oel an der Oberfläche verbleibt, ist der Process beendet, der häufig, zumal beim raschen Erhitzen, sehr stürmisch verläuft.

Das so entstandene, durch Brom stark verunreinigte, dickflüssige Nitril wurde durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und mit Aetzkali behandelt, theils um die grösste Menge Brom zu binden, theils um das erhaltene Product zu entwässern. Die letzten Spuren von Brom wurden durch Erhitzen mit metallischem Natrium entfernt und das Nitril dann über Phosphorsäureanhydrid destillirt. Der nun brom- und wasserfreie Körper siedet bei 275°, ist ein wasserhelles, aromatisch riechendes Oel, das unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether ist.

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XVII, 1921.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	79.81 pCt.
H	12.82	13.00 »
N	7.18	— »
	100.00	

Die Ueberführung des Nitrils in das Amid bietet keine Schwierigkeit. 5 g reines Tridecylnitril mischt man mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung und giesst die Mischung nach 24 Stunden in eine grosse Menge kalten Wassers ein; sofort scheidet sich das neue Amid fast schneeweiss ab:

$$\underset{\text{Nitril}}{C_{12}H_{25}CN} + H_2O = \underset{\text{Amid}}{C_{12}H_{25}\cdots CONH_2}\ ^1).$$

Man muss bei diesem Process die Mischung von Nitril und Schwefelsäure in Wasser giessen, nicht etwa umgekehrt, weil sich dann — vielleicht durch die entstandene grössere Erwärmung — dunkel gefärbte Zersetzungsproducte bilden.

Das nur noch wenig verunreinigte Amid wurde aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bis es constant bei 98.5° schmolz; es zeigt dann ähnliche Eigenschaften, wie das Myristinamid. Die feinen, seideglänzenden, geruchlosen Blättchen sind leicht löslich in Aether und Alkohol und unlöslich in Wasser. Man erhält bei diesem Process 82 pCt. Ausbeute.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.24	73.31 pCt.
H	12.67	12.67 »
N	6.57	6.78 »
O	7.51	—
	100.00.	

Mit der Herstellung dieses Amids ist der Abbau von der 14. bis zur 13. Reihe durchgeführt. Um von der 13. Reihe in die 12. zu gelangen, benutzt man genau dieselben Reactionen und stellt also nach einander her, ausgehend vom Tridecylamid $C_{12}H_{25}CONH_2$:

Tridecylduodecylharnstoff, $CO{<}\begin{matrix}NH(C_{13}H_{25}O)\\NH(C_{12}H_{25}),\end{matrix}$

Duodecylamin, $C_{12}H_{25}NH_2$,

Duodecylnitril, $C_{11}H_{23}CN$,

Duodecylamid, $C_{11}H_{23}CONH_2$.

Aus dem letzteren wurde dann die Säure der 12. Reihe gewonnen, so dass man also dann von Säure zu Säure abgebaut hat.

---

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XVII, 1408.

Alle diese Körper zeigen sich, was ihre Löslichkeit und ihr Aussehen betrifft, den vorher beschriebenen Homologen sehr ähnlich.

Tridecyldnodecylharnstoff: Schmelzpunkt 100.5°.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	73.56	73.41 pCt.
H	12.26	12.37 »
O	7.58	— »
N	6.60	— »
	100.00.	

Duodecylamin: Schmelzpunkt 25°; Siedepunkt: 247—249°.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	77.84	77.74 pCt.
H	14.59	14.76 »
N	7.57	7.75 »
	100.00.	

Salzsaures Salz $(C_{12}H_{25}NH_2)HCl$.

Schwach gelblich gefärbte Nädelchen, die sich schon bei 100° zersetzen.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cl	16.03	15.97 pCt.

Platindoppelsalz: $PtCl_4(C_{12}H_{25}NH_2HCl)_2$.

Aus viel heissem Alkohol in gelben, glänzenden Flitterchen, die sich bei etwa 215° zersetzen, krystallisirend.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Pt	25.19	25.00 pCt.

Bei der Herstellung dieses Amins der 12. Reihe bleibt als Retortenrückstand eine dunkel gefärbte Masse von tridecylsaurem Kalium, Kaliumcarbonat und Aetzkali.

$$CO\begin{cases}NHC_{13}H_{25}O \\ NHC_{12}H_{25}\end{cases} + 3KHO = C_{12}H_{25}NH_2 + C_{12}H_{25}\text{---}COOK + K_2CO_3 + NH_3$$

Harnstoff. Tridecylsaures Kalium.

Aus dieser wurde die Tridecylsäure durch Salzsäure abgeschieden, sie stimmt in ihrem Schmelzpunkt 40.5°, wie auch in ihren übrigen Eigenschaften genau mit der von Krafft[1]) durch Oxydation des Methyltridecylketons $CH_3\text{---}CO\text{---}C_{13}H_{27}$, das er durch trockene

[1]) Diese Berichte XII, 1664.

Destillation eines Gemisches gleicher Theile essigsauren und myristinsauren Calciums erhielt, genau überein:

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	72.90	72.69 pCt.
H	12.15	12.27 »
O	14.95	— »
	100.00	

Analyse des tridecylsauren Calciums:

	Berechnet	Gefunden
Ca	8.58	8.33 pCt.

Aus dem Duodecylamin wurde nach bekannter Methode das schon von Krafft [1]) dargestellte Duodecylnitril gewonnen und dieses durch Schwefelsäure in das Duodecylamid übergeführt, welches bei 97° schmilzt. Krafft [1]) giebt den Schmelzpunkt dieses Amids zu 102° an, während P. Ebestädt 110° fand, wie ich durch mündliche Mittheilung erfuhr:

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	72.36	72.33 pCt.
H	12.56	12.78 »
N	7.04	7.20 »
O	8.04	— »
	100.00	

Duodecylsäure: Das Duodecylamid wurde mit rauchender Salzsäure einige Zeit gekocht, darauf die entstandene Duodecylsäure abfiltrirt, gewaschen und in Wasser unter Zusatz von wenig Ammoniak gelöst. Aus dieser Lösung wurde durch Chlorcalcium das duodecylsaure Calcium gefällt, dieses dann filtrirt, mit Wasser und Aether gewaschen und durch Salzsäure zersetzt; die so erhaltene, schwach gelblich gefärbte Laurinsäure hatte den Schmelzpunkt 35°, der auch nach dem Umkrystallisiren der Säure aus heissem, verdünntem Alkohol, aus welchem sie sich in weissen Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether sind, abscheidet, constant blieb.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	72.00	71.75 pCt.
H	12.00	12.29 »
O	16.00	— »
	100.00	

[1]) Diese Berichte XV, 1729.

302. R. Anschütz und F. Schönfeld: Ueber Alkyloxalsäuren und die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Alkyloxaläther.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor einiger Zeit hat der eine[1]) von uns die freie Aethyloxalsäure darstellen gelehrt und bewiesen, dass dieselbe bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt unter Bildung von neutralem Oxalsäureäthyläther und Ameisensäureäthyläther.

Wir haben diese Untersuchung der Alkyloxalsäuren gemeinschaftlich fortgesetzt, und es hat sich gezeigt, dass man, ohne besonderen Schwierigkeiten zu begegnen, die Propyl- und die Isopropyloxalsäure auf dieselbe Weise wie die Aethyloxalsäure gewinnen kann.

Die *n*-Propyloxalsäure: $\begin{matrix} COOCH_2CH_2 . CH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 13 mm Druck unzersetzt bei 118—119° siedet.

Die Isopropyloxalsäure: $\begin{matrix} COOCH(CH_3)_2 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, ist ebenfalls flüssig und siedet unter 13 mm Druck constant und unzersetzt bei 111°.

Mühsamer ist die Methyloxalsäure herauszuarbeiten, von der wir nur kleine Mengen zu gewinnen vermochten.

Die Methyloxalsäure: $\begin{matrix} COOCH_3 \\ | \\ COOH \end{matrix}$, ist ein fester Körper, der schon bei Handwärme schmilzt und unzersetzt unter 12 mm Druck bei 108—109° siedet.

Dagegen war es uns nicht möglich aus entwässerter Oxalsäure und Isobutyl- oder Amylalkohol neben den neutralen Aethern die Isobutyl- resp. Amyloxalsäure zu isoliren. Es scheint, als ob der Siedepunkt dieser Säuren so hoch liegt, dass er auch bei der uns erreichbaren Verminderung des Druckes bis auf 11 mm nicht unter den Zersetzungspunkt zu verlegen ist.

Um die Eigenschaften auch dieser Säuren kennen zu lernen, versuchten wir uns dieselben auf einem anderen Weg zu bereiten. Es ist bekannt, dass V. v. Richter[2]) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyloxaläther das bei 131° siedende Aethyloxal-

---

[1]) Anschütz: »Ueber die Aethyloxalsäure.« Diese Berichte XVI, 2412.

[2]) Ibid. X, 2218.

säurechlorid erhielt. Wir beabsichtigten diese Reactionen auf die homologen Alkyloxaläther auszudehnen, um alsdann mit Hülfe der so zu gewinnenden Alkyloxalsäurechloride zu den Alkyloxalsäuren zu gelangen, die wir nicht direct aus wasserfreier Oxalsäure und dem betreffenden Alkohol zu gewinnen vermocht hatten.

Wir nahmen zuerst den Amyloxaläther in Angriff, da sich in einer vorläufigen Mittheilung von Ludwig Roser[1]): »Synthese von Ketonsäuren« eine Angabe über die Bereitung des Amyloxalsäurechlorids findet. Allerdings gelang es L. Roser nicht, den »Chloroxalsäureamyläther« in reinem Zustand zu gewinnen; er sagt darüber Folgendes: »Der Chloroxalsäureamyläther hinterblieb als ein durch zufällige Verunreinigung braungefärbtes, an feuchter Luft rauchendes Liquidum, das sich beim Destilliren zum Theil zersetzte und durch Wasser in Salzsäure, Oxalsäure und Amylalkohol zerlegt wurde.« Beiläufig sei bemerkt, dass L. Roser mit diesem Chlorid, Aluminiumchlorid, Benzol, Toluol, Naphtalin, *o*-Nitrotoluol Ketonsäuren darzustellen versuchte, ohne indessen zur Analyse ausreichende Mengen der Reactionsproducte isoliren zu können. Die Angabe L. Roser's, dass sich das Amyloxalsäurechlorid bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzte, schreckte uns nicht von der Wiederholung des L. Roser'schen Versuchs zurück, da wir hoffen durften durch Vornahme der Rectification unter stark vermindertem Druck die Zersetzung des Amyloxalsäurechlorids zu vermeiden.

Wenn die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amyloxaläther, beide Substanzen im Verhältniss gleicher Moleküle angewandt, wie bei dem Aethyloxaläther verlief, so würde die Reaction durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

$$\begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ | \\ COOC_5H_{11} \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ | \\ COCl \end{matrix} + POCl_3 + C_5H_{11}Cl.$$

In der That war der Reactionsverlauf anscheinend sehr glatt, nur wenig — auf 60 g Amyloxaläther durchschnittlich 1.5 g — Salzsäure wurde entwickelt, und bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck liessen sich beträchtliche Mengen Phosphoroxychlorid isoliren. Dagegen gelang es uns nicht, die Bildung von Amylchlorid nachzuweisen. Die Amylradicale müssen also noch in dem Reactionsproduct vorhanden sein, und weil alles Phosphorpentachlorid verbraucht worden war, ohne dass sich erhebliche Mengen von Salzsäure abgespalten hatten, ferner der grösste Theil des Phosphorpentachlorids in Phosphoroxychlorid übergegangen war, so wurde man zu der Annahme geführt,

[1]) Diese Berichte XIV, 940.

dass eines der beiden Sauerstoffatome des Amyloxaläthers durch zwei Chloratome ersetzt, die Reaction also im Wesentlichen gemäss folgender Gleichung verlaufen sei:

$$\begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ \vdots \\ COOC_5H_{11} \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ \vdots \\ CCl_2OC_5H_{11} \end{matrix} + POCl_3.$$

Wir versuchten nun aus der nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids zurückbleibenden Reactionsflüssigkeit durch eine sorgfältige fractionirte Destillation unter stark vermindertem Druck, wobei sich keine Zersetzung bemerklich machte, den erwarteten Aether, den man mit dem Namen Dichlorglycolsäurediamyläther bezeichnen könnte, zu isoliren, was auch gelang. Neben diesem Aether waren in dem Reactionsproduct unveränderter Amyloxaläther und höher siedende Producte vorhanden. Die letzteren haben wir noch nicht genauer untersucht, in ihnen ist wohl der Tetrachlorglycoldiamyläther enthalten, entstanden durch weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf den Dichlorglycolsäurediamyläther. Uebrigens ist die völlige Trennung des letzteren von unverändertem Amyloxaläther nur durch mühsames Ausfractioniren zu erreichen, da die Siedepunkte beider Substanzen nur wenig von einander differiren.

Der Dichlorglycolsäurediamyläther, $\begin{matrix} COOC_5H_{11} \\ \vdots \\ CCl_2OC_5H_{11} \end{matrix}$, ist eine farblose Flüssigkeit, die unter 13.5 mm Druck bei 151—152° siedet; der Amyloxaläther siedet unter demselben Druck bei 141°. Unter dem Siedepunkt des Amyloxaläthers gingen nur wenige Tropfen einer noch stark phosphoroxychloridhaltigen Flüssigkeit über, die etwa gebildetes Amyloxalsäurechlorid hätte enthalten müssen und nicht weiter untersucht wurde. Der neue Aether besitzt keinen besonders die Schleimhäute angreifenden Geruch, der den Säurechloriden eigenthümlich ist, er lässt sich mit Wasser schütteln, ohne dass eine merkliche Erwärmung eintritt. Analysirt man jedoch nach mehrtägigem Behandeln mit Wasser das scheinbar unverändert gebliebene Oel, so zeigt es sich, dass der Gehalt an Chlor beträchtlich abgenommen hat, offenbar unter Rückbildung von Amyloxaläther.

Es interessirte uns, zunächst die Grenzen dieser Reaction zu untersuchen. Wir behandelten daher den *n*-Propyloxaläther mit Phosphorpentachlorid. Der Reactionsverlauf war ganz ebenso wie bei dem Amyloxaläther, doch konnte unter Anwendung guter Kühlapparate in dem Vorlauf, der vorzugsweise Phosphoroxychlorid enthielt, das Vorhandensein einer kleinen Menge einer ähnlich wie Propylchlorid riechenden Flüssigkeit beobachtet werden. Allein auch hier ist die vollständige Trennung des Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther vom Oxalsäure-

n-propyläther durch fractionirte Destillation nur schwierig zu erreichen, wie die nachstehenden Analysen zeigen.

Der Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther, $\begin{matrix} COOC_3H_7 \\ | \\ CCl_2OC_3H_7 \end{matrix}$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck unzersetzt bei 111° siedet; der *n*-Propyloxaläther siedet unter demselben Druck bei 99°.

1) 0.3399 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.5291 g Kohlensäure und 0.1957 g Wasser.

2) 0.146 g Substanz mit gebranntem Kalk geglüht lieferten 0.1744 g Chlorsilber.

	Ber. f. $C_5H_7O_3Cl$	Ber. f. $C_8H_{14}O_3Cl_2$	Gefunden I.	II.	
C	39.80	41.92	42.45	—	pCt.
H	4.65	6.11	6.39	—	»
Cl	23.58	31.00	—	29.55	»

Im Begriffe, diese Versuche auf die Aether einbasischer Säuren auszudehnen, bekamen wir die Abhandlung von Arthur Michael [1]) im letzten Hefte dieser Berichte zu Gesicht, die uns veranlasste, unsere in ähnlicher Richtung gemachten Erfahrungen mitzutheilen. Die Untersuchungsobjecte, an denen wir unsere Beobachtungen machten, waren insofern günstiger für den Reactionsverlauf, als mit den Carbonylgruppen der Oxaläther keine kohlenstoffhaltigen Radicale durch Kohlenstoffbindung verbunden sind, bei denen gleichzeitig Substitution von Wasserstoff durch Chlor hätte erfolgen können. So war es möglich, den ersten Schritt der Reaction zu verfolgen, ohne störende Nebenreactionen. Wir werden auf unsere Absicht, die Aether einbasischer Säuren der Einwirkung des Phosphorpentachlorid auszusetzen, Verzicht leisten und uns zunächst auf die Aether der Säuren der Oxalsäurereihe beschränken.

Bonn, den 23. Mai 1886.

[1]) Diese Berichte XIX, 845.

303. H. Cornelius und H. von Pechmann: Ueber die Synthese des Orcins aus Acetondicarbonsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die Bildungsweise der aromatischen Substanzen im Organismus der Pflanze ist bis jetzt unaufgeklärt geblieben. Wenn auch kaum ein Zweifel darüber herrschen kann, dass das Material zum Aufbau der genannten Verbindungen aus der Fettreihe stammt, so gestatten die vorliegenden experimentellen Thatsachen doch kaum, Hypothesen über den Verlauf der sich dabei abspielenden chemischen Processe aufzustellen, denn im Vergleich zu der stattlichen Reihe, zu welcher in den letzten Jahren die eine künstliche Darstellung von Pyridinderivaten ermöglichenden Reactionen angewachsen sind, ist die Zahl der Verwandlungen, welche von der Fettreihe zu Benzolabkömmlingen führen, bekanntlich eine ziemlich beschränkte geblieben. Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass jede neue Uebergangsreaction nicht nur wegen ihrer chemischen Bedeutung, sondern auch vom Gesichtspunkte der Pflanzenphysiologie aus als ein willkommener Fortschritt begrüsst werden kann.

Vor kurzer Zeit gelang es von Baeyer [1]), durch Einwirkung von Natrium auf Malonsäureäther die Synthese des Phloroglucintricarbonsäureäthers auszuführen, aus welchem sich mit Leichtigkeit Phloroglucin darstellen liess. Die Reihe der Uebergänge aus der Fettreihe in die Gruppe der aromatischen Verbindungen wurde dadurch um eine Reaction bereichert, die deshalb ein weiteres Interesse verdient, weil sie zum ersten Male zu einem Körper führte, welcher bekanntlich zu einer grösseren Reihe von Substanzen des Pflanzenreiches in den nächsten Beziehungen steht.

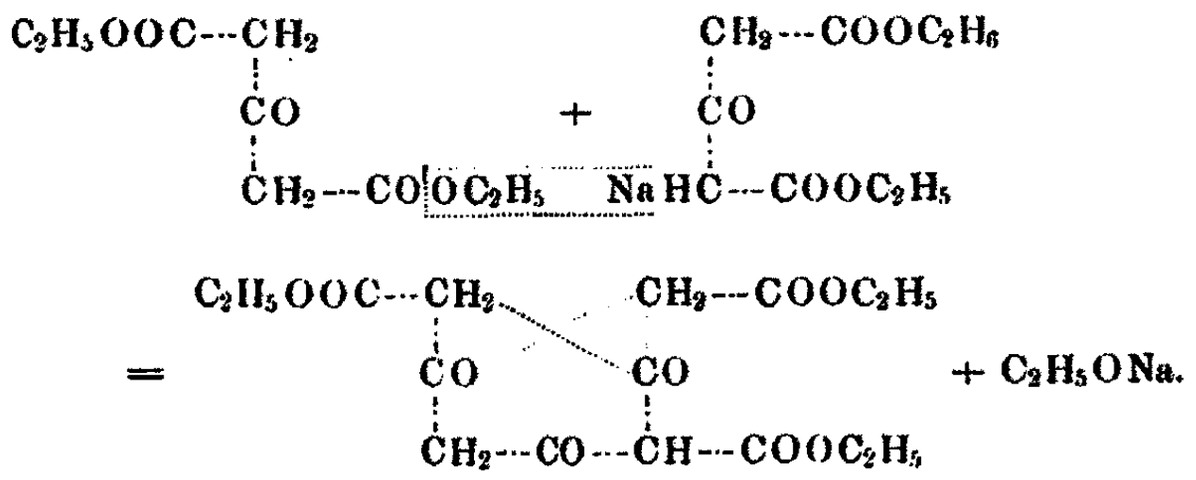
Da zu erwarten war, dass der von dem Einen von uns dargestellte Acetondicarbonsäureäther bei der Behandlung mit Natrium ein dem Malonsäureäther analoges Verhalten an den Tag legen würde, haben wir im Einverständnisse mit Hrn. Prof. von Baeyer die Reaction auf den genannten Körper ausgedehnt. Den gewonnenen Resultaten, welche wir der Gesellschaft in Kürze mittheilen, legen wir deshalb einiges Interesse bei, weil sie nicht nur zu einem neuen Uebergang aus der Sumpfgas- in die aromatische Reihe, sondern auch zum Nachweise des genetischen Zusammenhanges einer der verbreitetsten Pflanzensäuren, der Citronensäure (des Ausgangsmateriales für die Acetondicarbonsäure) und des Orcins, der Muttersubstanz vieler Pflanzenstoffe, führte.

---

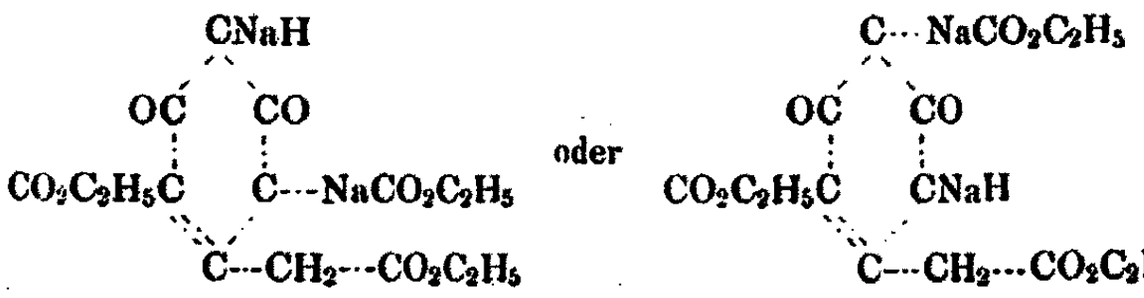
[1]) Diese Berichte XVIII, 3454.

Durch die folgende Experimentaluntersuchung wird der Beweis geliefert, dass Acetondicarbonsäureäther unter der Einwirkung von Natrium in die Natriumverbindung des Aethers der Dioxyphenylessigdicarbonsäure verwandelt wird. Im Anschluss an die von von Baeyer[1]) gegebene Interpretation der Synthese des Acetessigäthers aus Essigäther und anderer unter dem Einflusse von Natrium stattfindender Condensationen kann man sich von dem Mechanismus dieses complicirten Vorganges am besten ein Bild gestalten, wenn man denselben in folgende nach einander verlaufende Reactionen zerlegt:

I. Die erste Reaction besteht in der nach dem Schema der Acetessigäthersynthese verlaufenden Condensation von Acetondicarbonsäureäther mit seiner Natriumverbindung nach der Gleichung:



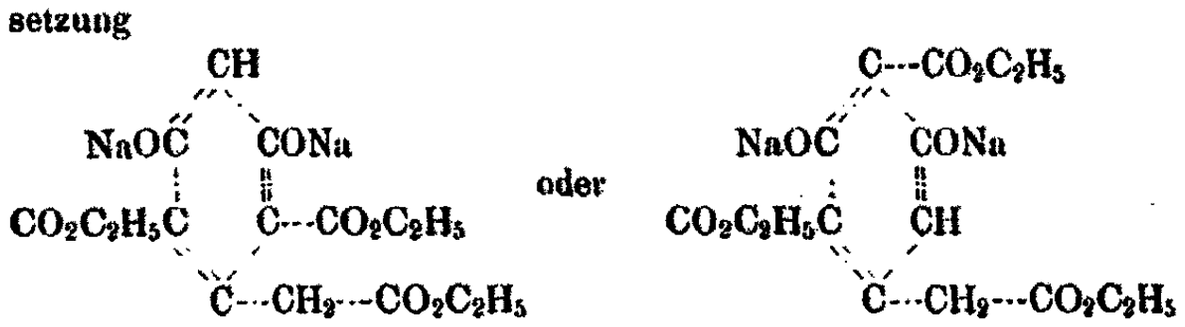
II. In der zweiten Phase erfolgt die Bildung eines sechsgliederigen Kohlenstoffringes, indem ein Methylenkohlenstoffatom und ein Ketonkohlenstoffatom des intermediären Reactionsproductes sich nach Art der Aldolcondensation unter gleichzeitigem Wasseraustritt vereinigen. Bei einem Blick auf die zuletzt angeführte Formel ergiebt sich, dass für diesen Vorgang nur die zwei durch punktirte Linien angedeuteten Möglichkeiten in Betracht kommen können. Das gebildete Condensationsproduct, welches wahrscheinlich in Form seiner Natriumverbindung auftritt, besitzt eine der beiden Formeln:



und geht schliesslich

[1]) A. a. O.

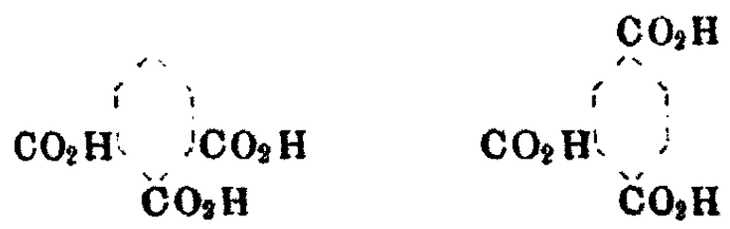
III. in Folge einer spontanen Wanderung des Metalles von Kohlenstoff an Sauerstoff in ein eigentliches Benzolderivat von der Zusammensetzung



über, woraus Säuren die entsprechende natriumfreie Verbindung, den Dioxyphenylessigdicarbonsäureäther, abscheiden.

Es muss vorläufig dahingestellt bleiben, welche der beiden angeführten Formeln dieser Verbindung thatsächlich zukommt. Sie unterscheiden sich durch die verschiedene Stellung, welche die zwei an das Benzol gebundenen Carboxylgruppen zu den drei übrigen, symmetrisch zu einander gelagerten Seitenketten einnehmen. Ein Aufschluss über die Stellung der Carboxyle wird sich indessen dadurch gewinnen lassen, dass man die Phenolhydroxyle durch ein Reductionsmittel eliminirt und den so entstehenden Körper durch Oxydation in eine Benzoltricarbonsäure verwandelt. Letztere muss, je nachdem der Aether die erste oder die zweite der oben angeführten Formeln besitzt, sich als identisch mit

Hemimellithsäure oder Trimellithsäure



erweisen.

Bezüglich der Metastellung der beiden Phenolhydroxyle zu der zweigliedrigen Kohlenstoffseitenkette kann dagegen kein Zweifel mehr herrschen, da es gelungen ist, den Aether durch die Einwirkung von Alkalien unter Abspaltung von Alkohol und Kohlensäure glatt in die symmetrische Dioxyphenylessigsäure überzuführen, deren Constitution durch ihre Verwandlung in Orcin einwurfsfrei festgestellt ist.

Dioxyphenylessigdicarbonsäureäther,

$$C_6H\begin{cases} CH_2 . CO_2C_2H_5 & (1) \\ (OH)_2 & (3.5) \\ (CO_2C_2H_5)_2 & (?) \end{cases}$$

Zur Darstellung dieser Verbindung hat sich nach mannichfachen Versuchen folgendes Verfahren als das vortheilhafteste erwiesen. In 100 g reinen Acetondicarbonsäureäther werden 21 g fein zerschnittenes

Natrium (d. i. etwas weniger als 1 Mol. Natrium auf 2 Mol. Aether) in kleinen Portionen eingetragen, indem man anfangs mit Eiswasser kühlt, dann bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich unter Erwärmen im Oelbad bei 120° operirt. Im Verlauf von ¾ Stunden geht alles Natrium in Lösung, während sich gleichzeitig eine schon bei 90° beginnende, allmählich lebhafter werdende Entwicklung von Alkoholdämpfen einstellt. Schliesslich erhitzt man rasch auf 145°, fügt nach dem Erkalten bis 80° 500 g Alkohol zu, kocht auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung des Reactionsproductes und zersetzt mit verdünnter Schwefelsäure. Die heisse alkoholische Lösung wird filtrirt, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und zur Krystallisation hingestellt. Sie erstarrt fast vollständig zu einem voluminösen, je nach der Reinheit des verwendeten Acetondicarbonsäureäthers gelblich bis gelbbraun gefärbten Krystallbrei, den man durch Auswaschen mit 50procentigem Alkohol und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigt.

Die so dargestellte Verbindung bildet schneeweisse, verfilzte Nadeln, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Ligroïn, so gut wie unlöslich in Wasser. Von Alkalien wird sie mit Leichtigkeit, von Alkalicarbonaten erst beim Kochen aufgenommen. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°; bei höherer Temperatur sublimirt sie theilweise unzersetzt, der grössere Theil verkohlt.

Die Analyse des Körpers ergab erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Aether und Ligroïn ein gutes Resultat (I); ohne diese Behandlung erhielten wir weniger gute Zahlen (II und III).

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_8$	Gefunden I.	II.	III.	
C	56.5	56.5	55.9	56.1	pCt.
H	5.9	6.2	5.7	5.7	»

Die Verseifung der neuen Verbindung zur entsprechenden Säure konnte ohne gleichzeitige partielle Kohlensäureabspaltung nicht bewerkstelligt werden. Die beiden an das Benzol gebundenen Carboxyle erwiesen sich als so locker gebunden, dass es glückte, durch energische Behandlung mit Alkalien sofort zur symmetrischen Dioxyphenylessigsäure zu gelangen.

Dioxyphenylessigsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_2 . CO_2H & (1)\\(OH)_2 & (3 . 5)\end{cases}$.

Diese Säure entsteht bei der Einwirkung von Barytwasser, alkoholischem oder schmelzendem Kali auf den eben beschriebenen Aether. Zu ihrer Darstellung wurde letzterer mit der fünffachen Menge Aetzkali und wenig Wasser im Silbertiegel geschmolzen, bis keine Alkohol-

dämpfe mehr entwichen und eine Probe an der Luft sofort erstarrte. Die erkaltete Schmelze wurde durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und die saure Lösung mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine dickölige Masse, welche beim Stehen an der Luft zu concentrisch gruppirten Nadeln erstarrte. Zur Reinigung wurde der Körper durch Kochen mit Bleicarbonat in sein schön krystallisirendes Bleisalz verwandelt, welches nach dem Umkrystallisiren mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Aus dem bis zur Syrupconsistenz eingedampften Filtrate wurde der neue Körper in anscheinend rhombischen, tafel- oder nadelförmigen Krystallen erhalten, welche bei 54° schmelzen und ein Molekül Krystallwasser enthalten. Durch Erhitzen auf 100° kann dasselbe in kurzer Zeit abgespalten werden, wobei jedoch unter Bräunung eine, wenn auch geringfügige, Zersetzung stattzufinden scheint. Aus diesem Grunde wurde die Substanz nur im wasserhaltigen Zustande analysirt.

	Ber. für $C_8H_8O_4 + H_2O$	Gefunden
Krystallwasser	9.7	9.9 pCt.
Kohlenstoff	51.6	51.3 »
Wasserstoff	5.4	5.3 »

Die Dioxyphenylessigsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, nicht in Chloroform; die Lösungen reagiren und schmecken stark sauer. In alkalischer Lösung färbt sie sich an der Luft roth wie Orcin, dem sie sich überhaupt in fast allen Reactionen gleich verhält. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung beim Erwärmen sofort, mit Chloroform und verdünnter Natronlauge erhitzt zeigt sie die Homofluoresceïnreaction in ausgezeichneter Weise; Eisenchlorid färbt ihre Lösung violett, und zwar lässt sich die Nuance von der durch dasselbe Reagens in Orcinlösung hervorgebrachten nicht unterscheiden.

Das Bleisalz, $(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$, dessen Darstellung schon beschrieben wurde, ist charakteristisch für die Säure und krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, feinen Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 110° abgeben. Die Analyse des wasserhaltigen und wasserfreien Salzes ergab:

	Ber. für $(C_8H_7O_4)_2Pb + 2H_2O$	Gefunden	
Krystallwasser	6.2	6.2	6.2 pCt.
Kohlenstoff	33.3	33.3	— »
Wasserstoff	3.1	3.2	— »
Blei	35.8	35.7	36.1 »

	Ber. für $(C_8H_7O_4)_2Pb$	Gefunden
C	35.5	35.4 pCt.
H	2.6	2.5 »

Das Silbersalz, erhalten durch Fällen des Natronsalzes mit Silbernitrat, bildet weisse, am Lichte sich färbende Krystalle, welche in Wasser nicht unlöslich sind.

Orcin.

Nachdem verschiedene Versuche, die Dioxyphenylessigsäure durch Kohlensäureabspaltung nach den gebräuchlichen Methoden in das ihr entsprechende Phenol zu verwandeln, ohne Erfolg geblieben waren, gelang es schliesslich, nach dem von Königs und Körner[1]) vorgeschlagenen, eleganten Verfahren, nämlich durch trockene Destillation des Silbersalzes, die gewünschte Zersetzung zu bewerkstelligen.

Erhitzt man das im Vacuum getrocknete Silbersalz in einem Verbrennungsrohre im Kohlensäurestrom, so geht schon bei gelinder Wärmezufuhr eine ziemlich lebhafte Zersetzung von statten, indem sich das Salz aufbläht, und unter Zurücklassung einer voluminösen Masse weisse Dämpfe von intensivem Orcingeruch entweichen, welche sich in der Vorlage zu schwach gefärbten Tropfen verdichten. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen, die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende syrupöse Masse in Barytwasser gelöst, und diese Lösung nach dem Sättigen mit Kohlensäure mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess eine farblose, klebrige Substanz, welche beim Stehen über Wasser bald krystallisirte und mit Leichtigkeit als Orcin identificirt werden konnte.

Schmelzpunkt 56—57°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; Geschmack süss; die alkalische Lösung färbt sich beim Stehen roth; aus der Lösung in Ammoniak scheidet sich an der Luft ein rothbraunes, amorphes Pulver (Orceïn) ab; Chloroform und Natronlauge geben die charakteristische Homofluoresceïnreaction; Eisenchlorid färbt blauviolett; Chlorkalk erzeugt eine dunkelrothe Färbung, die bald gelb wird; ammoniakalische Silberlösung wird reducirt.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2153. Anm.

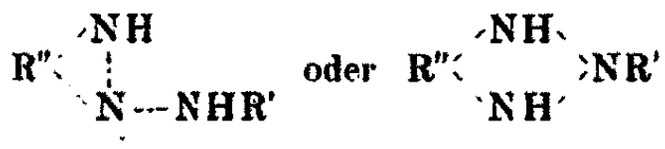
304. Th. Zincke und A. Th. Lawson: Untersuchungen über Orthoamidoazoverbindungen und Hydrazimidoverbindungen. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 28. Mai.)

Die in den folgenden Blättern mitgetheilten Untersuchungen sind durch Beobachtungen veranlasst worden, welche wir über das Verhalten der aus β-Naphtylamin und verschiedenen Diazosalzen entstehenden Verbindungen gemacht haben[1]).

Diese Verbindungen, welche bei einfach verlaufender Reaction der Reihe der Diazoamidoverbindungen oder wahrscheinlicher derjenigen der Amidoazoverbindungen angehören sollten, zeigen bei der Oxydation ein so besonderes Verhalten, dass der Eine von uns sie weder als Diazoamido-, noch als Amidoazoverbindungen ansieht, sondern einer besonderen Reihe, den Hydrazimidoverbindungen, zuzählt und durch die allgemeine Formel



ausdrückt.

Diese Auffassung erklärt jedenfalls das Verhalten bei der Oxydation am besten, doch darf nicht unberücksichtigt bleiben, dass wenn Amidoazoverbindungen vorlägen, diese der Orthoreihe angehören würden, und dass durch die benachbarte Stellung der Amidogruppe zur Azogruppe das eigenthümliche Verhalten bedingt werden könnte. Ebenso berechtigt ist aber auch die Frage, ob alle diejenigen Verbindungen, welche man bisher als Orthoamidoazoverbindungen angesehen hat, nicht auch als Hydrazimidoverbindungen aufgefasst werden dürfen.

Wir haben deshalb eine Untersuchung derartiger Azoverbindungen in Angriff genommen und theilen zunächst die beim Orthoamidoazotoluol gemachten Erfahrungen mit.

o-Amidoazotoluol, ($\overset{1}{C}H_3\,\overset{4}{N}H_2\,\overset{2\,u.\,4}{N_2}$).

Die Darstellung dieser Verbindungen geschah nach der von E. Nölting und O. N. Witt[2]) angegebenen Methode durch Um-

---

[1]) A. Lawson, Diese Berichte XVIII, 796 und 2422; Th. Zincke, ebendas. XVIII, 3132; O. Sachs, ebendas. XVIII, 3125.

[2]) Diese Berichte XVII, 77.

wandlung der Diazoamidoverbindung des *p*-Toluidins, nur dass wir statt der vorgeschriebenen 5—6fachen Menge Toluidin die 2—3fache nahmen. Die Ausbeute leidet nach unseren Erfahrungen nicht durch diese Vereinfachung.

Wie Nölting und Witt angeben, lässt sich das *o*-Amidoazotoluol leicht diazotiren, wodurch es sich von den correspondirenden Verbindungen des *β*-Naphtylamins unterscheiden würde, während es sich andrerseits, nach den Versuchen des Einen von uns[1]), bei der Oxydation ganz ähnlich verhält und eine Verbindung liefert, welche den Azimidokörpern anzugehören scheint.

Aus diesen Gründen war es angezeigt, zunächst die Diazoverbindungen einem Studium zu unterwerfen, um zu sehen, ob sie in jeder Beziehung den gewöhnlichen Diazoverbindungen gleichen oder ob Abweichungen stattfinden, welche für die Auffassung der *o*-Amidoazoverbindungen als Hydrazimidoverbindungen verwerthet werden können. Unsere Versuche haben ergeben, dass in der That bemerkenswerthe Verschiedenheiten von den gewöhnlichen Diazoverbindungen stattfinden.

Diazoderivate des *o*-Amidoazotoluols.

Die Salze des *o*-Amidoazotoluols lassen sich in wässriger Lösung mit salpetriger Säure oder mit Natriumnitrit diazotiren, doch ist es uns nicht gelungen, die Diazosalze aus der wässrigen Lösung in reinem Zustande abzuscheiden.

Sehr leicht erhält man dagegen diese Salze, wenn das *o*-Amidoazotoluol in wenig Alkohol gelöst, überschüssige Säure zugefügt und salpetrige Säure eingeleitet wird. Die Salze krystallisiren dann beim Stehen aus oder lassen sich durch Zusatz von wenig Aether abscheiden. Sie zeichnen sich alle durch intensive, orangegelbe Farbe und ziemliche Beständigkeit aus.

Gegen Wasser, Alkohol und Jodwasserstoff verhalten sich die Diazoverbindungen des *o*-Amidoazotoluols insofern wie andere Diazoverbindungen, als unter Stickgasentwickelung eine Zersetzung eintritt; dieselbe verläuft aber nicht glatt und hat stets nur harzige ölige Producte geliefert. Mit Brom entsteht ein sehr schönes, beständiges Perbromid, welches durch Ammoniak in ein Imid übergeführt werden kann. Letzteres ist unbeständig und zerfällt leicht in freien Stickstoff und eine indifferente Verbindung, welche identisch ist mit dem vorhin erwähnten Oxydationsproduct des *o*-Amidoazotoluols (Toluolazimidotoluol), welches der Eine von uns kürzlich beschrieben hat.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3142.

Mit Alkali gaben die Diazoverbindungen unter Stickgasentwickelung einen schwach bräunlich gefärbten Niederschlag, in welchem wir dieselbe Azimidoverbindung vermutheten, wir haben jenen Niederschlag aber nicht in eine krystallisirte Form bringen können, beim Trocknen trat regelmässig Verharzung ein.

Sehr leicht lassen sich die Diazoverbindungen durch schweflige Säure, schwefligsaure Salze oder Zinnchlorür reduciren, es entstehen aber keine Hydrazine, sondern es wird nur das Halogenatom oder der Säurerest der Diazoverbindung durch ein Atom Wasserstoff ersetzt. Mit den Hydrazinen theilt die so erhaltene Verbindung das Reductionsvermögen, sie besitzt aber keine basischen Eigenschaften.

Zinkstaub führt diese Reduction nicht herbei, bei Gegenwart von Alkohol gehen die Diazoverbindungen unter dem Einfluss von Zinkstaub unter heftiger Entwickelung von Stickstoff in eine Verbindung über, welche wir für ein Azotoluol halten.

Schwefelsaures *o*-Diazoazotoluol. Zur Darstellung löst man 1 Theil Amidoazotoluol in 10 Theilen absolutem Alkohol, setzt 2—3 Theile Schwefelsäure zu, kühlt mit Eis ab und leitet so lange salpetrige Säure ein, bis die Lösung klar geworden. Auf Zusatz von Aether, oft auch ohne diesen scheidet sich das Sulfat in rothen, verfilzten Nadeln ab. Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich, in Aether unlöslich, bei ungefähr 100° zersetzen sie sich. Das Salz ist wasserhaltig und verliert das Wasser im Vacuum bei 50—60°, doch konnte eine genaue Wasserbestimmung nicht erhalten werden.

0.4017 g verloren im luftleeren Raume bei 60° 0.0457 g.

0.3029 g gaben 37 ccm Stickstoff bei 9° und 752 mm.

0.3981 g gaben 0.2468 g $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für das Sulfat mit 2 Mol. Wasser
H_2O	11.37	9.73 pCt.
N	14.53	14.43 »
SO_4H_2	26.07	25.26 »

Salpetersaures *o*-Diazoazotoluol. Man löst 1 Theil der Base in 5 Theilen Alkohol, setzt 5 Theile Salpetersäure von 1.2 specifischem Gewicht hinzu und leitet unter guter Kühlung salpetrige Säure bis zur Lösung ein. Etwas Diazosalz scheidet sich meistens schon gegen Ende des Einleitens ab, zur Ausfällung des Restes setzt man Salpetersäure zu und wäscht die Krystalle mit Aetheralkohol aus.

Es ist schwerer löslich als das schwefelsaure Salz und kann aus diesem, sowie aus dem salzsauren Salz durch Zusatz von Salpetersäure abgeschieden werden. Feine rothe Nadeln, welche sich beim Auf-

bewahren über Schwefelsäure in compactere Krystalle verwandeln, beim Erhitzen verpufft es.

o-Diazoazotoluolchlorid bildet sich leicht beim Einleiten von salpetriger Säure in ein Gemisch von 1 Theil der Base mit 5 Theilen Alkohol und 3 Theilen concentrirter Salzsäure, lässt sich aber weniger leicht abscheiden, wie die anderen Salze. Rothe körnige Krystalle. In wässriger oder alkoholischer Lösung mit Platinchlorid versetzt, scheidet sich das Platindoppelsalz in gelben Nädelchen ab, welche bei der Analyse 22.36 pCt. Platin lieferten, während die Rechnung 22.37 pCt. verlangt.

Perbromid des *o*-Diazoazotoluols entsteht aus den beschriebenen Diazoverbindungen, wenn dieselben in alkoholischer oder essigsaurer Lösung mit überschüssigem Brom versetzt werden. Es scheidet sich in langen, tief rothen, goldglänzenden Nadeln aus, welche Dichroismus zeigen. Beim Stehen der Flüssigkeit verwandeln sich die Nadeln in compactere Krystalle. Der Schmelzpunkt liegt bei 125°. Aus warmem Alkohol oder Eisessig lässt sich das Perbromid, wenn vorsichtig verfahren wird, umkrystallisiren.

0.2082 g, mit Kalk geglüht, verbrauchten 13.25 $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung, entsprechend 0.1060 g Brom.

Ber. für $C_7H_8 \begin{cases} N_2Br_3 \\ N=NC_7H_7 \end{cases}$		Gefunden
Br	50.31	50.91 pCt.

Imid des *o*-Diazoazotoluols. Diese Verbindung, welche durch ihr Verhalten beim Erhitzen charakteristisch ist, bildet sich, wenn das Perbromid in der Kälte mit alkoholischem Ammoniak übergossen wird. Es findet schwache Entwicklung von Stickstoff statt und das Imid scheidet sich ab. Zur Reinigung löst man es in Aether, setzt Alkohol zu und lässt verdunsten, es krystallisirt dann in dicken, undurchsichtigen, gelbrothen Krystallen, welche bei 85° schmelzen, etwas höher erhitzt aber unter Ausstossung eines dicken, weissen Rauches verpuffen; wird die Verpuffung in einer Glasröhre vorgenommen, so bildet sich ein weisses, krystallisches Sublimat, welches bei 125° schmilzt.

Die Analyse des Imids ergab:

0.1602 g gaben 37.5 ccm Stickstoff bei 7° und 747 mm Druck.

0.1390 g gaben 0.0692 g Wasser und 0.3390 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_7H_6 \begin{cases} N_3 \\ N=NC_7H_7 \end{cases}$		Gefunden
C	66.93	66.47 pCt.
H	5.18	5.46 »
N	27.89	27.84 »

Die Zersetzung des Imids in höherer Temperatur ist eine glatte, sie vollzieht sich unter Abspaltung von Stickstoff nach der Gleichung:

$$C_7H_6\begin{cases}N_3\\N\end{cases}=NC_7H_7 = C_7H_6N_3C_7H_7 + N_2 .$$

Der entstehende, nach der Formel $C_7H_6N_3C_7H_7$ zusammengesetzte Körper ist identisch mit der aus *o*-Amidoazotoluol durch Oxydation erhaltenen Verbindung[1]). Wir haben dieselbe in grösserer Menge aus dem Imid dargestellt und genau mit dem Oxydationsproduct verglichen. Auch eine Dampfdichtebestimmung ist ausgeführt worden, da die Bildung jenes Körpers aus dem Imid eine höhere Molecularformel nicht unmöglich erscheinen liess; die Resultate sind nicht genau ausgefallen, sprechen aber für die einfache Formel:

Die Analyse ergab folgendes:

0.1344 g gaben 21.5 ccm Stickstoff bei 8° und 740 mm Druck.

0.2596 g gaben 0.1393 g Wasser und 0.7154 g Kohlensäure.

Ber. für $C_7H_6N_3C_7H_6$		Gefunden
C	75.34	75.16 pCt.
H	5.83	5.97 »
N	18.83	18.81 »

Die im Bleibade nach V. Meyer ausgeführte Bestimmung der Dampfdichte ergab:

0.1138 g verdrängten 12.8 ccm Luft bei 759 mm Druck und 9°.

Berechnet für die gegebene Formel	8.32 pCt.
Gefunden	7.23 »

Die erwähnte Spaltung des Imids findet auch in Lösungen statt, wenn dieselben hoch genug erhitzt werden; beim Kochen der Benzol- oder Alkohollösung tritt kaum Zersetzung ein; beim Kochen der Essigsäurelösung findet sofort Stickgasentwicklung statt, die Zersetzung ist vollständig und der Azimidokörper krystallisirt beim Erkalten aus. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt jene Zersetzung ebenfalls ein; rasch und unter Verpuffung beim Zusammenbringen mit concentrirter Schwefelsäure, langsam beim Aufbewahren des trocknen Imids, auch im letzteren Falle ist sie nach einiger Zeit vollständig.

Bei allen Darstellungen des Imids beobachteten wir Stickstoffentwicklung; es rührt dieses daher, dass bei der Zersetzung des Perbromids sofort etwas Azimidoverbindung entsteht, welche leicht aus der ammoniakalischen Lösung abgeschieden werden kann.

Statt des Ammoniaks haben wir endlich verschiedene primäre Amine angewendet, in der Hoffnung, auf diese Weise unter Abspaltung von Bromwasserstoff eigenthümliche Verbindungen zu erhalten, vor-

[1]) Diese Berichte XVIII, 3142.

läufig ohne besonderen Erfolg, nur Aethylamin lieferte neben der Azimidoverbindung einen rothen Körper, welcher aber nicht krystallisiren wollte.

Reduction der Diazosalze des *o*-Amidoazotoluols.

Die beschriebenen Diazosalze lassen sich, wie schon erwähnt wurde, sehr leicht reduciren; die Reduction erfolgt durch wässrige schweflige Säure, durch schwefligsaures Alkali oder durch Zinnchlorür, von denen das letztere den Vorzug zu verdienen scheint.

Zur Herstellung des Reductionsproductes giesst man die alkoholische Lösung des Diazosalzes, wie sie durch Einleiten von salpetriger Säure erhalten wird, in überschüssige, mit Alkohol versetzte Lösung von Zinnchlorür und erwärmt, bis Entfärbung eintritt.

Entwicklung von Stickstoff findet nicht statt, man kann die Lösung der Diazoverbindung in kochende Zinnchlorürlösung eintragen, ohne dass Stickstoff frei wird.

Nach beendeter Reduction wird mit etwas Wasser verdünnt, auskrystallisiren gelassen und durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, eventuell unter Zusatz von etwas Thierkohle, gereinigt.

Die Verbindung bildet lange, farblose oder schwach gelblich gefärbte, stark glänzende Nadeln von 168° Schmelzpunkt. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether und Chloroform schwer löslich, etwas leichter in Benzol und Eisessig, in heissem Alkohol löst sie sich leicht.

I. 0.2555 g gaben 50 ccm Stickstoff bei 6° und 756 mm Druck.

II. 0.2775 g gaben mit gepulvertem Kupferoxyd gemischt 0.1495 g Wasser und 0.7206 g Kohlensäure.

III. 0.2111 g, ebenso verbrannt, gaben 0.1152 g Wasser und 0.5486 g Kohlensäure.

	Gefunden		
	I.	II.	III.
C	—	70.81	70.87
H	—	5.94	6.06
N	23.71	—	—

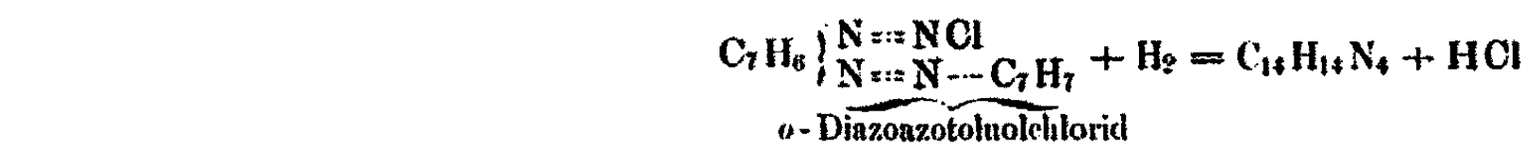
Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel $C_{14}H_{14}N_4$, welche verlangt:

C	70.59
H	5.88
N	23.53

während die Formel $C_{14}H_{16}N_4$ verlangen würde:

C	70.00
H	6.66
N	23.33

Die Reaction würde demnach nach der Gleichung:



$$C_7H_6\begin{cases}N=NCl\\N=N-C_7H_7\end{cases} + H_2 = C_{14}H_{14}N_4 + HCl$$

o-Diazoazotoluolchlorid

vor sich gegangen sein.

Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften, sie krystallisirt aus heisser, concentrirter Salzsäure unverändert aus.

Durch Erhitzen mit Acetylchlorid wird das Acetylderivat erhalten, welches aus Alkohol in weissen, leichten, glänzenden Blättchen krystallisirt und bei 132—134° schmilzt. Die Analyse desselben bestätigte die oben gegebene Formel:

I. 0.2215 g gaben 0.5563 g Kohlensäure und 0.1165 g Wasser.

II. 0.2021 g lieferten 35.5 ccm Stickstoff bei 10° und 742 mm Druck.

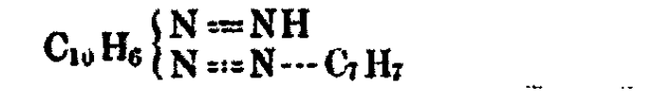
	Berechnet für $C_{14}H_{13}(C_2H_3O)N_4$	Gefunden I.	II.	
C	68.57	68.48	—	pCt.
H	5.71	5.82	—	»
N	20.00	—	20.53	»

Bittermandelöl, Amylnitrit, Chlorkohlensäureäther, Jodmethyl sind ohne Einwirkung oder führen nur zu Verharzungen.

Brom wirkt leicht ein, es verwandelt das Reductionsproduct in alkoholischer oder essigsaurer Lösung glatt in das oben beschriebene Diazoperbromid und erlauben die charakteristischen Eigenschaften des letzteren auf diese Weise kleine Mengen der Verbindung mit Sicherheit zu erkennen.

Reductionsmittel scheinen keine Wirkung zu äussern; der Körper kann in alkoholischer Lösung andauernd mit Zinnchlorür gekocht werden, ohne dass Veränderung zu beobachten ist; auch mit Jodwasserstoffsäure (1.7) kann er, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden.

Diese Beständigkeit spricht gegen die Annahme, dass hier eine nach der Formel



$$C_{10}H_6\begin{cases}N=NH\\N=N-C_7H_7\end{cases}$$

zusammengesetzte Verbindung vorliegt, eine Annahme, welche angesichts der leichten Rückverwandlung in das Perbromid zulässig erscheinen könnte.

Oxydirende Agentien wirken dagegen energisch ein, es gelingt aber nicht leicht, eine einigermaassen glatte Reaction zu erzielen. Die meisten Oxydationsmittel führen, während Stickstoff frei wird, zu harzigen Producten, nur mit Hülfe von Silberoxyd sind wir zu bestimmten Resultaten gelangt.

Man löst in Alkohol und setzt unter Erhitzen kleine Mengen Silberoxyd hinzu, so lange noch Entwicklung von Stickstoff zu beobachten ist. Die Flüssigkeit färbt sich intensiv gelbroth und zeigt einen deutlichen Geruch nach Aldehyd oder Acetal. Auf Zusatz von Wasser fällt ein gelber, harziger Körper, der durch Auflösen in Alkohol, fractionirtes Fällen mit Wasser, Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol u. s. w. gereinigt werden muss. Er bildet dann bräunlich-rothe, leichte Blättchen, welche bei 56—58° schmelzen und welche sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr leicht lösen. Am besten krystallisirt er aus Essigäther oder Methylalkohol. Eigenschaften und Zusammensetzung weisen auf ein Azotoluol hin, welches der *m*-*p*-Reihe angehören müsste.

0.1632 g lieferten 19 ccm Stickstoff bei 12° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_7N_2C_7H_7$	Gefunden
N	13.3	13.48 pCt.

Die Verbindung ist identisch mit derjenigen, welche durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Diazosalze entsteht.

Die Reaction dürfte demnach in der Weise verlaufen, dass eine Diazoverbindung entsteht, welche durch den vorhandenen Alkohol unter Eliminiren von Stickstoff und Bildung von Aldehyd in Azotoluol übergeführt wird.

Auch das Perbromid haben wir einer Reduction unterzogen, in der Hoffnung, so das Hydrazin des *o*-Amidoazotoluols zu erhalten, aber auch hier entsteht, gleichgültig ob die Einwirkung in der Kälte oder Wärme stattfindet, nur das oben beschriebene indifferente Product. Nach allen diesem erscheint es fraglich, ob derartige Hydrazinverbindungen überhaupt existiren.

Endlich haben wir auch noch Zinkstaub als Reductionsmittel in Anwendung gebracht; dasselbe wirkt auf die alkoholische Lösung der Diazosalze auch ohne Zusatz von Säure sehr energisch ein; es findet Stickgasentwicklung statt, die Flüssigkeit riecht nach Aldehyd, und Wasser scheidet eine Verbindung ab, welche sich als identisch mit dem soeben erwähnten Oxydationsproduct herausstellt, sie krystallisirte in gelbrothen Blättchen, schmolz bei 55—57° und gab bei der Analyse 13.73 pCt. Stickstoff (0.2024 g lieferten 24.5 ccm bei 18° und 747 mm Druck). Die gelbrothe Lösung wurde von Zinnchlorür rasch entfärbt, nach längerem Kochen mit Zinnchlorür machte sich auf Zusatz von Alkali ein deutlicher Geruch nach Toluidin bemerkbar.

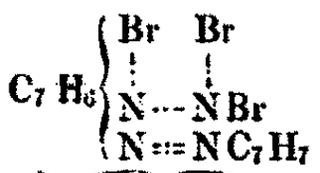
Wie schon erwähnt, glauben wir diese Verbindung als ein Azotoluol ansehen zu dürfen, und die Zersetzung der Diazoverbindung durch Alkohol würde demnach durch Zusatz von Zinkstaub erleichtert werden. Ohne Zinkstaub haben wir übrigens niemals krystallisirende Producte erhalten und auch bei Zusatz von Zinkstaub entstehen stets in grösserer Menge ölige Nebenproducte.

Theoretisches.

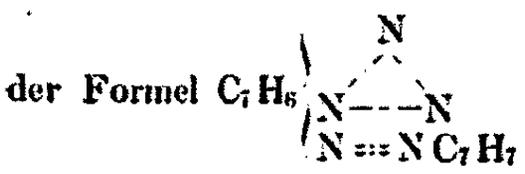
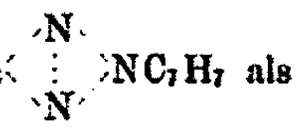
Sieht man von dem eigenthümlichen Verhalten der Diazoverbindungen bei der Reduction ab, so kann man für dieselben die gewöhnliche Auffassung zu Grunde legen, z. B.



Chlorid



Perbromid.

Das aus dem letzteren mit Ammoniak entstehende Imid würde der Formel  entsprechen und diese Auffassung würde auch ausreichend den Zerfall in N_2 und das sogenannte Azimidoderivat des *o*-Amidoazotoluols, für welches der Eine von uns die Formel  als wahrscheinlich hingestellt hat, erklären.

Dagegen gelingt es nicht, von den gegebenen Formeln ausgehend, einen befriedigenden Ausdruck für das Reductionsproduct der Diazoverbindungen zu finden. Dieselben verhalten sich in dieser Beziehung durchaus abweichend von den gewöhnlichen Diazoverbindungen.

Als sicher darf wohl angenommen werden, dass das Reductionsproduct noch in naher Beziehung zum Diazosalz steht, denn durch Brom lässt es sich direct in Perbromid überführen, wie es scheint quantitativ.

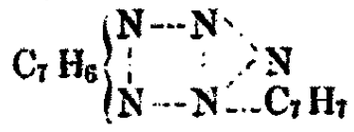
Auch das Verhalten bei der Oxydation spricht für diese nahen Beziehungen, es wird wahrscheinlich zunächst eine Diazoverbindung gebildet, welche dann weiter zerfällt. Demnach würde man die Formel: $C_7H_6\begin{cases}N=NH\\N=NC_7H_7\end{cases}$ annehmen müssen, aber gegen diese Formel spricht ganz entschieden die Beständigkeit der Verbindung gegen Zinnchlorür, wie überhaupt ihre Unfähigkeit sich leicht reduciren zu lassen.

Viel wahrscheinlicher erscheint es uns daher, dass die Stickstoffatome ringförmig gebunden sind, wie es die folgende Formel ausdrückt:

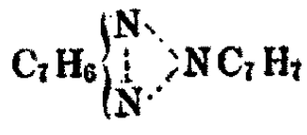


Es muss dann aber weiter die Frage aufgeworfen werden, ob die gleiche Gruppirung nicht auch in den Diazosalzen, dem Perbromid und Imid anzunehmen sei?

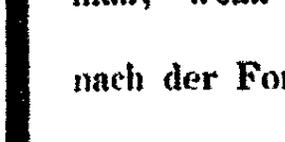
Der Zerfall des Imids,



in N_2 und



würde jedenfalls sehr leicht verständlich sein und halten wir es nicht für unmöglich, dass jene Diazoverbindungen in der That so constituirt sind.

Direct zu einer derartigen Auffassung der Diazoderivate kommt man, wenn man annimmt, dass das *o*-Amidoazotoluol auch nach der Formel:  reagiren kann, also als Hydrazimidoverbindung aufgefasst werden darf. Unterstützt wird diese Ansicht durch das Verhalten der Azoverbindung bei der Oxydation, welche ebenso verläuft, wie bei den oft erwähnten *β*-Naphtylaminderivaten.

Bei einer derartigen Auffassung des *o*-Amidoazotoluols muss man unter Umständen aber auch die *β*-Naphtylaminderivate als Orthoamidoazoverbindungen gelten lassen und wir zweifeln auch nicht, dass es gelingen wird, aus demselben ähnliche Umwandlungsproducte zu erhalten wie aus dem *o*-Amidoazotoluol. Der Unterschied beider würde dann der sein, dass die *β*-Naphtylaminderivate vorzugsweise als Hydrazimidoverbindungen reagiren, das Toluolderivat mehr als *o*-Amidoazoverbindung[1]), bei consequenter Durchführung derartiger Ansichten müssten aber die *β*-Naphtylaminderivate auch ihres leichten Zerfalls wegen als Diazoamidoverbindungen angesehen werden.

Nach dieser letzten Richtung wollen wir das *o*-Amidoazotoluol noch genauer untersuchen und andere *o*-Amidoazoverbindungen mit in den Kreis der Untersuchung ziehen, auch die isomeren Paraderivate näher studiren.

---

[1]) Bei der Untersuchung der *β*-Naphtylaminderivate glaubte Lawson gefunden zu haben, dass dieselben nur schwierig Salze bilden. Dieses ist ein Irrthum, es lassen sich ganz gut charakterisirte Salze darstellen, wenn auch nicht so leicht wie beim *o*-Amidoazotoluol. Th. Zincke.

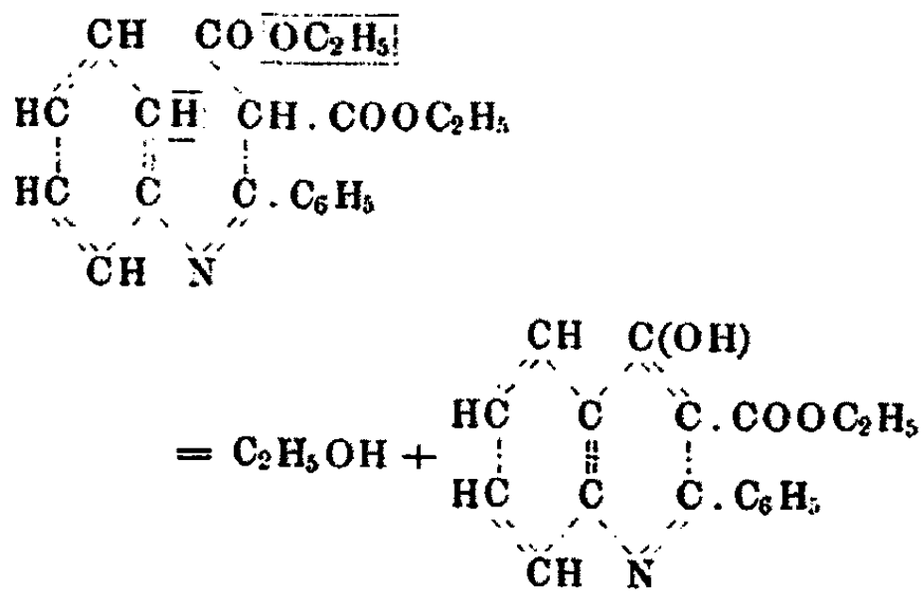
305. Feodor Just: Synthesen in der Chinolinreihe.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingegangen am 25. Mai.)

Ueber einige Derivate des α-Phenylchinolins.

Vor mehreren Monaten[1]) habe ich eine neue Methode zur synthetischen Gewinnung von Chinolinderivaten aus Imidchloriden einerseits und den Metall-, insbesondere den Natriumverbindungen der Malonsäureester bezw. Acetessigester andererseits vorgeschlagen und beispielsweise gezeigt, dass der durch Wechselwirkung von Benzanilidimidchlorid und Mononatriummalonsäureester entstehende Anilbenzenylmalonsäureester sich beim Erhitzen vollkommen glatt unter Abgabe von Alkohol zu dem α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolin condensiren lässt nach der Gleichung:



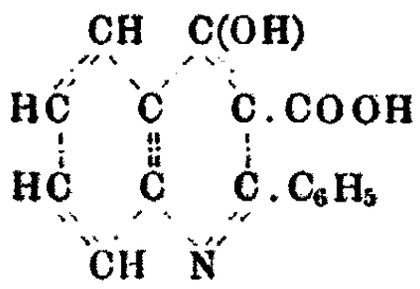
Aus diesem Condensationsproduct lassen sich ohne Schwierigkeit einige weitere Derivate des α-Phenylchinolins gewinnen, deren Darstellung und Eigenschaften im Folgenden kurz beschrieben werden sollen.

α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxychinolin.

Wird das α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolin in heisse, verdünnte Kalilauge eingetragen, so entsteht nach kurzem Erhitzen eine klare, farblose Lösung des Kaliumsalzes einer Säure, die auf Zusatz von Salzsäure als voluminöser Niederschlag gefällt werden

[1]) Diese Berichte XVIII, 2632.

kann. Dieselbe ist ihrer Entstehung nach als die β-Carbonsäure des α-Phenyl-γ-oxychinolins aufzufassen:



Aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt liefert sie bei der Verbrennungsanalyse ziemlich genau die geforderten Procentzahlen:

Ber. für $C_{16}H_{11}O_3N$		Gefunden I.	II.
C	72.46	72.69	72.72 pCt.
H	4.15	4.25	4.19 »

Die Substanz schmilzt bei 232° und entwickelt über ihren Schmelzpunkt erhitzt Kohlensäure.

In kaltem Wasser ist die neue Säure nahezu unlöslich, ebenso in Aether, sie löst sich schwer in heissem Wasser oder siedendem Alkohol, wird aber leicht von Eisessig aufgenommen und am besten aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt.

Das so gereinigte α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxychinolin löst sich schnell in freiem Alkali in der Kälte, ebenso in kohlensaurem Natron und Ammon. Beim Erwärmen mit Calcium-, Baryum- oder Strontiumcarbonat treibt es deren Kohlensäure aus und liefert gut charakterisirte Salze.

Calciumsalz. Das Calciumsalz kann entweder erhalten werden durch Fällung einer vom überschüssigen Ammoniak durch Erwärmen befreiten Lösung des Ammonsalzes mit Chlorcalcium oder durch Erhitzen von reiner Säure mit kohlensaurem Kalk und wenig Wasser. Zur Analyse wurde es auf dem letztgenannten Wege bereitet und so in zarten, schneeweissen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln erhalten. Dieselben enthalten Krystallwasser.

Die Calciumbestimmung fiel aus wie folgt:

0.1194 g des bei 145° bis zu constantem Gewicht getrockneten Salzes gaben 0.0220 g Calciumcarbonat.

Ber. für $(C_{16}H_{10}NO_3)_2Ca$		Gefunden
Ca	7.04	7.37 pCt.

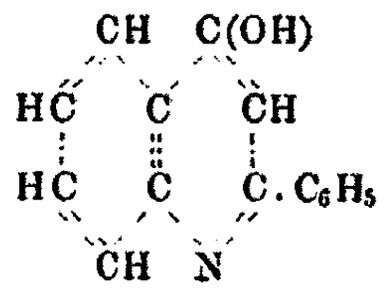
Dem Calciumsalz zum Verwechseln ähnlich sind das Baryumsalz und das Strontiumsalz. Sie können auf den für die Darstellung des Calciumsalzes angegebenen Wegen gewonnen werden.

Silbersalz. Wird eine von überschüssigem Ammon freie Lösung des Ammonsalzes mit salpetersaurem Silber gefällt, so entsteht ein dicker, weisser, gegen Licht und Hitze ziemlich beständiger Niederschlag. Das so erhaltene, in Wasser schwer lösliche Silbersalz führte bei der Verbrennung zu folgenden Ergebnissen.

Ber. für $C_{16}H_{10}NO_3Ag$		Gefunden
C	51.61	51.32 pCt.
H	2.69	2.90 »
Ag	29.03	29.21 »

Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom zerfällt das Silbersalz glatt in Kohlensäure, Silber und α-Phenyl-γ-oxychinolin, von welchem weiter unten die Rede sein wird.

α-Phenyl-γ-oxychinolin,



Zur Darstellung dieser Verbindung können die folgenden beiden Wege mit gleich gutem Erfolg eingeschlagen werden.

Sowohl

1) das Erhitzen des α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolins mit Salzsäure unter Druck als auch
2) das Erhitzen des α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxychinolins über seinen Schmelzpunkt

führen mit fast quantitativer Ausbeute zu dem gewünschten α-Phenyl-γ-oxychinolin.

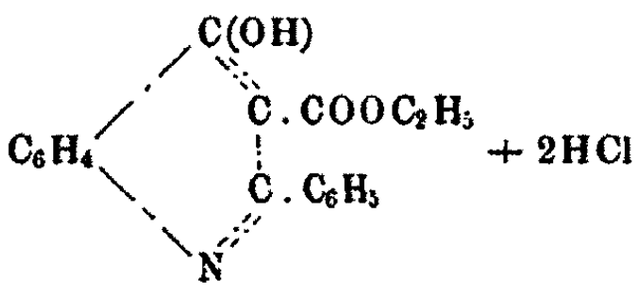
1. α-Phenyl-γ-oxychinolin aus α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolin.

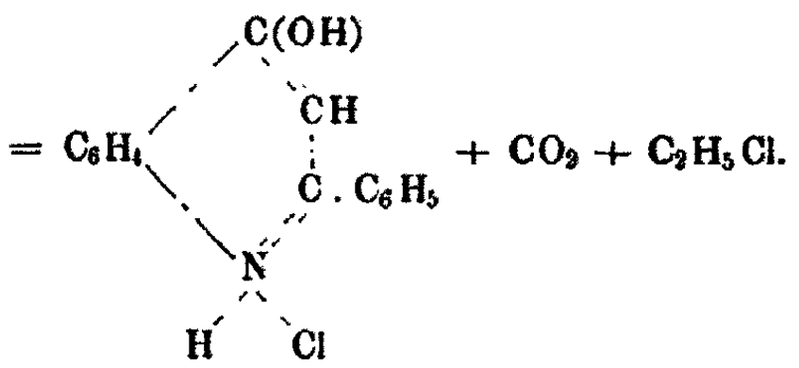
Wird α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxychinolin mit mässig concentrirter Salzsäure im Rohr während 2—3 Stunden auf etwa 150° erhitzt, so entweichen beim Oeffnen des Rohres mit grosser Heftigkeit Ströme von Kohlensäure und Chloräthyl. Das Rohr ist erfüllt von langen, zu einer papierartigen Masse miteinander verfilzten Nadeln, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Alkohol unter Gasentwickelung bei 234° schmelzen und bei der Analyse zu der Formel

des salzsauren Salzes des «-Phenyl-γ-oxychinolins stimmende Zahlen ergaben.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO.HCl + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.
C	67.54	67.39	67.47	—	—	— pCt.
H	4.88	4.98	5.03	—	—	— »
N	5.25	—	—	5.16	—	— »
Cl	13.32	—	—	—	13.21	13.19

Neben der Verseifung des angewandten Esters hatte also unter dem Einfluss der concentrirten Salzsäure gleichzeitig Kohlensäureabspaltung stattgefunden:





Durch Kochen der Chlorwasserstoffverbindung mit kohlensaurem Natron wird das α-Phenyl-γ-oxychinolin in Freiheit gesetzt. Es wird auf diese Weise direct in reinem Zustande erhalten.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden
C	81.45	81.40 pCt.
H	4.98	5.12 »
N	6.33	6.45 »

Die Substanz ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in Wasser, wird aber leicht von heissem Alkohol aufgenommen.

Aus dem letztgenannten Lösungsmittel krystallisirt sie in farblosen Blättchen, welche den Schmelzpunkt 253° besitzen. Vorsichtig erhitzt destillirt sie fast unzersetzt.

Der Körper ist gleichzeitig Basis und Säure. In verdünnter Natronlauge löst er sich auf, wird jedoch schon durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

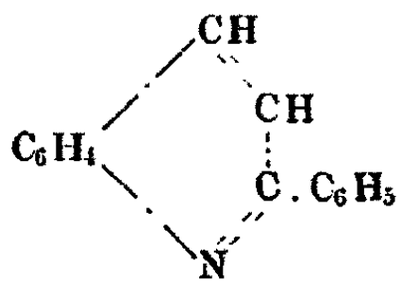
Die Lösung seines Hydrochlorats in Salzsäure liefert auf Zusatz von Platinchlorid ein schön krystallisirendes Platindoppelsalz.

2. α-Phenyl-γ-oxychinolin aus α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxychinolin.

Ebenso einfach und glatt wie aus dem Ester gestaltet sich die Darstellung des Oxychinolins aus der dem Ester entsprechenden Carbonsäure. Man braucht dieselbe nur zu destilliren oder im Oelbade bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung einige Grade über ihren Schmelzpunkt zu erhitzen, um nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen Körper zu erhalten, welcher den Schmelzpunkt 253° zeigt und sich in allen seinen Eigenthümlichkeiten mit dem auf dem zuerst besprochenen Wege bereiteten α-Phenyl-γ-oxychinolin identisch erweist.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	81.45	81.23	81.34	pCt.
H	4.98	5.09	5.04	»
N	6.33	6.13	6.24	»

Dass aus diesem Oxychinolin die sauerstofffreie Basis, das auf andere Weise schon dargestellte α-Phenylchinolin



durch Destillation mit Zinkstaub gewonnen werden kann, ist bereits früher[1]) dargethan worden.

Leipzig, Chemisches Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2634.

306. R. Nietzki: Ueber die Darstellung von Chinon und Hydrochinon.

(Eingegangen am 28. Mai.)

Vor etwa 9 Jahren habe ich ein Verfahren zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon beschrieben[1]), welches seitdem zur Bereitung dieser Körper wohl allgemein Anwendung gefunden hat.

Vor einiger Zeit hat Hr. Anton Seyda gelegentlich seiner Untersuchungen über die Hydrochinonsulfosäuren[2]) dieses Verfahren in einigen Punkten modificirt.

Der Umstand, dass diese Modificationen in verschiedene Lehr- und Handbücher Eingang gefunden haben, veranlasst mich, dieselben hier einer näheren Besprechung zu unterziehen, und gleichzeitig meine seitherigen Erfahrungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Während ich gepulvertes Kaliumbichromat in ein Gemisch von 1 Theil Anilin, 8 Theilen Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser eintrug, wendet Seyda in obigen Verhältnissen zunächst nur 10 Theile Wasser an und fügt nach und nach eine Lösung von $3^1/_2$ Theilen Kaliumbichromat in 20 Theilen Wasser hinzu.

Hiergegen liesse sich an und für sich wenig einwenden, wenn $3^1/_2$ Theile Kaliumbichromat in 20 Theilen Wasser bei mittlerer Temperatur löslich wären. 1 Theil Kaliumbichromat erfordert aber etwa 10 Theile Wasser von 20° zur Lösung, und eine im obigen Verhältniss warmbereitete Lösung lässt beim Erkalten wieder einen grossen Theil des Salzes ausfallen. Wie die Erfahrung gelehrt hat, ist aber ein Arbeiten bei möglichst niedrigerer Temperatur die wesentliche Bedingung zur Erzielung hoher Ausbeuten. Allerdings ist nicht zu leugnen, dass das Arbeiten mit gepulvertem Bichromat eine recht unangenehme Operation ist. Die Schwerlöslichkeit des Salzes macht ein starkes Umschütteln der Flüssigkeit durchaus nothwendig und erschwert dadurch wesentlich das Operiren im Grossen.

Diese Schwierigkeiten sind nun als überwunden zu betrachten, seit das Natriumbichromat zu sehr billigen Preisen in den Handel kommt, und ich bediene mich seitdem, sowohl für die Darstellung von Chinon und Hydrochinon, als auch für sonstige Oxydationsgemische, ausschliesslich dieses Salzes.

Das Natriumbichromat löst sich schon in 2—3 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und kann deshalb in Lösung angewandt werden, ohne dass die Flüssigkeit dadurch allzusehr verdünnt wird.

---

[1]) Diese Berichte X, 1934 u. 2005; XI, 1004.

[2]) Diese Berichte XVI, 687.

Da der Gehalt des käuflichen Salzes nicht immer constant ist, habe ich mich bei dem Zusatz desselben zu der Anilinlösung nur nach den auftretenden Farbenerscheinungen gerichtet.

Zu einem Gemisch von 1 Theil Anilin, 25 Theilen Wasser und 8 Theilen Schwefelsäure wird eine concentrirte Lösung von Natriumbichromat unter guter Kühlung ganz allmählich hinzugegeben. Das Gemisch färbt sich zunächst dunkelgrün, gegen Ende der Operation tief blauschwarz, nach fernerem Zusatz verschwindet der vorhandene Niederschlag zum grössten Theil und man erhält eine trübe, braune Flüssigkeit, in welcher hauptsächlich Chinon neben Chinhydron suspendirt sind. Letzteres lässt sich durch weiteren Chromatzusatz zu Chinon oxydiren.

Für die Darstellung von Hydrochinon habe ich stets durch Einleiten von schwefliger Säure Alles reducirt und die filtrirte Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt.

Seyda schlägt vor, zunächst das Chinon auszuschütteln und dieses nachträglich zu Hydrochinon zu reduciren. Nun ist aber das Ausschütteln des Chinons aus dem Oxydationsgemisch eine der unangenehmsten Operationen. Die Flüssigkeit kann, da das Chinon nur theilweise gelöst ist, nicht filtrirt werden, und die darin suspendirten festen Körper geben beim Schütteln mit Aether zur Bildung einer schwer trennbaren Emulsion Veranlassung.

Aus diesen Schwierigkeiten erklärt sich auch die Thatsache, dass Chinon in den chemischen Fabriken fast dreimal so theuer ist als Hydrochinon.

Reducirt man die Flüssigkeit direct mit schwefliger Säure und filtrirt die festen Verunreinigungen ab, so wird das Ausschütteln zu einer sehr viel einfacheren Arbeit.

Ein Zusatz von Natriumbisulfit ist nicht zu empfehlen, da er zur Bildung von Sulfosäuren und dadurch zu Verlusten Veranlassung geben kann.

Ich habe die Ausbeute an Hydrochinon früher auf 40—50 pCt. des angewandten Anilins angegeben. Dieser Zahl dürfte wohl auch die Durchschnittsausbeute entsprechen, wenn man im Sommer ohne Anwendung von Eis arbeitet. Bei Operationen im Winter, wo die Temperatur des Gemisches stets auf 5—10° gehalten werden konnte, wurden jedoch bis zu 85 pCt. an rohem Hydrochinon erzielt.

Da das Hydrochinon jetzt zu relativ billigen Preisen und in grosser Reinheit im Handel ist, scheint es fast vortheilhafter, Chinon aus Hydrochinon darzustellen, als den umgekehrten Weg einzuschlagen. Zu diesem Zweck löst man das Hydrochinon in der möglichst geringsten Menge Wasser, fügt auf 1 Theil des ersteren etwa 2 Theile Schwefelsäure hinzu und versetzt die Flüssigkeit so lange unter guter Kühlung mit Natriumbichromatlösung, bis sich das zu Anfang aus-

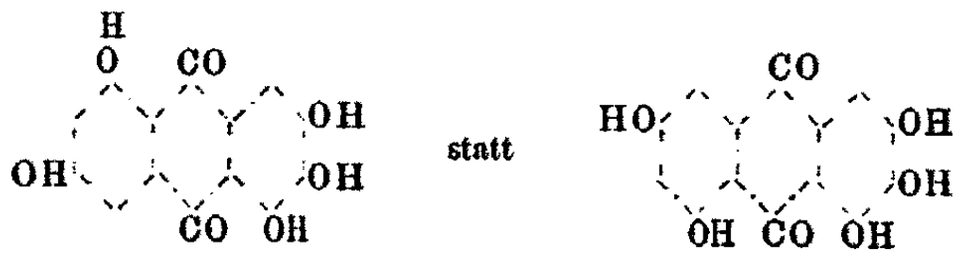
geschiedene Chinhydron in rein gelbes Chinon verwandelt hat. Man kann letzteres direct abfiltriren und, wenn man es für lohnend hält, die Mutterlauge mit Aether ausschütteln. Die Ausbeute entspricht nahezu der theoretischen.

Mit Bezug auf eine von Hrn. Seyda citirte Angabe in den Photogr. News bemerke ich, dass ich niemals in dieser Zeitschrift etwas publicirt habe. Es kann sich demnach nur um ein Referat meiner früheren Arbeit handeln, in welches sich vielleicht ein Druck- oder Schreibfehler eingeschlichen hat.

Basel, Universitätslaboratorium.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 6, S. 751, Z. 8 v. o. lies:



Jahrg. XIX, No. 8, S. 1176, Z. 17 v. o. lies: »Fisolen« statt »Fischen«.

Nächste Sitzung: Montag, 7. Juni 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 7. Juni 1886.

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

Der Vorsitzende macht der Gesellschaft Mittheilung von dem Hinscheiden des bekannten Chemikers

Hrn. Prof. Dr. JULIUS ADOLF STÖCKHARDT
in Tharandt.

Der in hohem Alter Verstorbene sei zwar nicht Mitglied unserer Gesellschaft gewesen, habe sich aber um unsere Wissenschaft so wesentliche Verdienste erworben, dass es gezieme, seiner an dieser Stelle zu gedenken.

Stöckhardt sei zumal ein erfolgreicher Autor populär chemischer Schriften gewesen, seine »Schule der Chemie« haben Vielen als Leitfaden bei den ersten chemischen Studien gedient, und dürfte den älteren Anwesenden sämmtlich in dankbarer Erinnerung sein.

Besonders aber sei Adolf Stöckhardt als ein eifriger Förderer der Agriculturchemie zu nennen; er hat auf diesem Gebiete Justus von Liebig nachgestrebt und die erste Anregung zur Begründung agriculturchemischer Versuchsstationen gegeben.

Ueber einen solchen Mann, sein Leben und seinen Wirkungskreis dürfte der Gesellschaft in Bälde eine ausführlichere Mittheilung erfolgen.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Plätzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Baker, Professor Philip S., Greencastle;
Raciborski, Maryan, Krakau;
Krohn, Dr., Berlin;

Phomina, E., Fräulein,
Matinant, N.,
Veillon, E.,
Stocker, H.,
Haegler, J.,
Montfort, J.,
Chuit, Ph.,
Rotschy, A.,
Andreossi, Maurizio,
} Genf;

Hertel, Johann, mag. pharm., Berlin;

Steinhart, O.,
Uebel, C.,
} Erlangen;

Crampton, C. A., Washington;

Weber, Everhard, Bonn a./Rh.;

Hirschfeld, B.,
Rumpf, Th.,
Hirschberg, Franz,
Heimann, J.,
} Zürich;

Müller, Dr. Hubert, Elberfeld;

Hagenbach, Eduard,
Otto, Richard,
} Basel;

Tostmann, Carl, Göttingen;

Bergami, Otto, Berlin;

Winter, Heinrich, Kemanglen auf Java;

Obermüller, Kuno, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Marcotte, André, 6 rue Dumont Durville, Paris (durch A. Pinner une E. Werner);

Lojander, Hugo, Strassburg i./E. (durch A. Schneegans und F. A. Flückiger);

Stich, Erhard,
Niederländer, Thaddäus,
Srpek, Ottokar,
Häusler, Georg,
Mayr, Ludwig,
Fleischmann, Friedrich,
Roch, Friedr.,
Reitz, Julius,
Morgenstern, F.,
Dressel, Oskar,
} München, techn. Hochschule (durch J. Plöchl und W. v. Miller);

Werner, Adolf, Karlsruhe (durch H. Kast und R. Haas);
Neubert, A., Mittelstr. 7, Berlin (durch S. Gabriel und J. Biedermann);
Bopp, Hermann, Brunn, Otto, Cosack, Felix, Mann, Christian, Stood, August, Waldbauer, } Freiburg i./Br., chem. Fabrik für Producte (durch C. Richter und F. Langguth);
Schmid, Dr. Hans, Thalweil, Zürrer, Dr. Robert, Hausen a. Albis, } (durch H. Goldschmidt und E. J. Constam);
Schmidt, Franz, Aachen, Lochnerstr. 5, II (durch A. Michaëlis und A. Einhorn);
Schmidt, Rudolf, Jaehn, Arwed, Niewerth, Gustav, Rüdiger, Hugo, Köppler, Fritz, } Leipzig, chem. Univers.-Laborat. (durch C. A. Bischoff und V. Wachter);
Fogh, Johan, Bunge, Gustav, Altschul, Julius, Niclubowicz, Stan. v., } Dresden, chem. Inst. d. Polyt. (durch R. Schmitt und R. Möhlau);
Nakasawa, Iwata, In den Zelten 16, Berlin (durch O. N. Witt und S. Kleemann);
Thoms, Dr. Hermann, Gr. Frankfurterstr. 132, Berlin (durch L. Schaeffer und Ferd. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. X. No. 6. Prag.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica. Disp. 18ª. Torino.
158. The Geological and Natural History Survey of Minnesota 1st (1872), 4th (1875), 7th (1878), 9th—12th (1880—1883) annual report. By N. H. Winchell. Minneapolis, St. Paul, St. Peter.
159. Der Fortschritt. Le progrès. Internationales Centralorgan für die practische und commercielle Pharmacie und medicinische Notizen. Redacteur B. Rober. I. Jahrg. 1885; II. Jahrg., No. 1—10. Genf.
415. Lord, Eliot. Comstock mining and miners. Washington 1883. [Monographs of the United States Geological Survey, Vol. IV.]
416. Irving, Roland Duer. The copper-bearing rocks of Lake Superior. Washington 1883. [Monographs of the United States Geological Survey, Vol. V.]
521. Kopp, Hermann. Die Alchemie in älterer und neuerer Zeit. Ein Beitrag zur Culturgeschichte. I. Th. Die Alchemie bis zum letzten

Viertel des 18. Jahrhunderts. II. Th. Die Alchemie vom letzten Viertel des 18. Jahrhunderts an. Heidelberg 1886.

1873. Richardson, Clifford. 3d Report on the chemical composition and physical properties of american cereals, wheat, oats, barley and rye. Washington 1886.

1874. Schunk, Hermann. Ueber einige Salze der α-Phenylmilchsäure und über einige Nitro- und Amidoderivate derselben Säure. Inaug.-Diss. (Basel.) München 1886.

1875. Kopp, Hermann. Mémoire sur les volumes moléculaires des liquides. Remarques sur un mémoire de M. Bartoli publié dans les annales de chimie et de physique. [6.] Mars 1886. Heidelberg, Paris 1886.

1876. Christensen, Odin T. Bidrag til manganets og fluorets chemi. Kjobenhavn 1886.

Von Frau Stadtrath A. Löwe:

522. Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Bearbeitet von Joh. Müller. 2. Auflage. 2 Bände. Braunschweig 1844 und 45. 3. Band: Lehrbuch der kosmischen Physik, nebst Atlas. Braunschweig 1856.

523. Rammelsberg, C. F. Handbuch der krystallographischen Chemie. Berlin 1855.

524. —. Lehrbuch der Krystallkunde oder Anfangsgründe der Krystallographie, Krystallophysik und Krystallochemie. Berlin 1852.

525. Gmelin, Leopold. Handbuch der Chemie. Bd. 1—6 (4. Aufl.) und Bd. 8. Heidelberg 1843—59.

526. Liebig, Justus. Chemische Briefe. Heidelberg 1844.

527. Rose, Heinrich. Handbuch der analytischen Chemie. 4. Aufl. Berlin 1838. 2 Bde.

528. Knapp, F. Lehrbuch der chemischen Technologie. 2 Bde. Braunschweig 1847.

529. Schubarth, Ernst Ludwig. Handbuch der technischen Chemie. 3. Aufl. 3 Bde. Berlin 1839, 1840.

530. Fischer's (Ernst Gottfried) Lehrbuch der mechanischen Naturlehre. Neubearb. von Ernst Friedr. August. 4. Aufl. Berlin 1837, 1840. 2 Bde.

Der Vorsitzende:
C. Scheibler.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

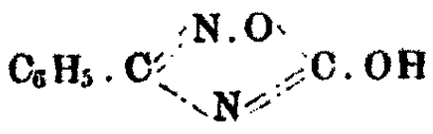
307. Ferd. Tiemann: Weitere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

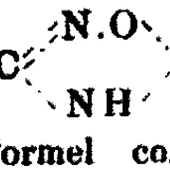
[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXIX; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März vom Verfasser.]

Das Studium der Amidoxime und Azoxime, über welche Körperclassen ich zuletzt im vorigen Herbst[1]) berichtet habe, ist inzwischen im hiesigen Laboratorium weitergeführt worden. Die Ergebnisse der im verflossenen Winter-Semester angestellten Versuche sind in den nachstehend abgedruckten Mittheilungen der Herren Ernst Falck, Louis H. Schubart, Gustav Müller, Otto Jacoby, Heinrich Wolff und Ernst Bornemann niedergelegt. Ich schicke diesen Mittheilungen einige kurze Bemerkungen voraus, um diejenigen Beobachtungen hervortreten zu lassen, welche nach meiner Ansicht ein allgemeineres Interesse beanspruchen dürfen.

Bei dem Erhitzen von Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther: $C_6H_5C(.NH_2)(:NOCO_2C_2H_5)$ mit Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Aethylalkohol eine nach der Formel $C_8H_6N_2O_2$ zusammengesetzte, sehr beständige Verbindung von deutlich ausgeprägten sauren Eigenschaften.

Die früher ausgesprochene Vermuthung[2]), dass diese Substanz den Azoximring enthalte und nach der Formel



zusammengesetzt sei, hat sich nicht bestätigt. E. Falck hat dargethan, dass darin eine Hydroxylgruppe nicht vorhanden ist. Die Bildungsweise der betreffenden Substanz aus Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther unter Abspaltung von Alkohol führt zunächst zu der Formel:  Die Verbindung ist thatsächlich im Sinne dieser Formel constituirt anzunehmen, da die zuerst angeführte Formel nach demselben angeführten Versuchsergebniss auszuschliessen ist. Der Körper ist demgemäss als Benzenylimidoximcarbonyl zu bezeichnen. Bemerkenswerth ist, dass das Imid-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2456.
[2]) loc. cit.

wasserstoffatom dieser Verbindung sich mit grösster Leichtigkeit durch Metalle ersetzen lässt und dass selbst bei dem Kochen des Körpers mit Wasser und Erdalkalimetallcarbonaten unter allmählichem Austreiben von Kohlensäure eine derartige Salzbildung stattfindet.

Bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden und Säurechloriden wird immer zuerst der Wasserstoff der Oximidgruppe der Amidoxime angegriffen und vertreten.

Bei Anwendung von Carbonylchlorid, einem zweibasischen Säurechlorid, entstehen aus den Amidoximen Verbindungen von der allgemeinen Formel $R.C(.NH_2)(:NO.CO.ON:)(H_2N.)C.R$.

Das Carbonyldibenzenylamidoxim:

$$C_6H_5C(.NH_2)(:NO.CO.ON:)H_2N.C.C_6H_5,$$

wird durch Erwärmen mit Alkalilauge in Benzenylimidoximcarbonyl, $C_6H_5.C\begin{matrix}N.O\\NH\end{matrix}CO$, und Benzenylamidoxim, $C_6H_5.C(NH_2)(:NOH)$, gespalten. Eine analoge Spaltung von Carbonylderivaten anderer Amidoxime ist mehrfach versucht worden, aber bis jetzt nicht gelungen. Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf die alkoholische Lösung des Natriumsalzes von Benzenylamidoxim lässt sich leicht der Dibenzenylamidoximäthylenäther,

$$C_6H_5.C(.NH_2)(:NO.C_2H_4.ON:)(H_2N.)C.C_6H_5,$$

erhalten. Die Versuche zur Umwandlung dieses Körpers in eine, nach der Formel $C_6H_5.C\begin{matrix}N.O\\NH\end{matrix}C_2H_4$ zusammengesetzte Verbindung mit stickstoffhaltigem Atomring sind bis jetzt gescheitert.

Die Amidoxime addiren, wie es scheint, allgemein die Elemente der Cyansäure, wenn man ihre salzsauren Salze in concentrirter wässeriger Lösung auf Kaliumcyanat wirken lässt. Ich habe bisher angenommen, dass in diesen Fällen, ebenso wie bei der Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföl auf Amidoxime, der Ammoniakrest der letzteren in Reaction tritt, indem Uramidoxime bezw. substituirte Uramidoxime oder Thiouramidoxime von den allgemeinen Formeln:

$$R.C(:NOH)(NH.CO.NH_2),\ R.C(:NOH)(NH.CO.NHC_6H_5)$$
$$\text{und}\quad R.C(:NOH)(NH.CS.NHC_6H_5)$$

gebildet werden.

Der Umstand, dass aus den Aethyläthern einiger Amidoxime und Carbanil Verbindungen[1]) erhalten worden sind, welche unzweifelhaft nach der allgemeinen Formel: $R.C(:NOC_2H_5)(NH.CO.NHC_6H_5)$

[1]) Fr. Gross, Diese Berichte XVIII, 2479 und Peter Knudsen, Diese Berichte XVIII, 2482.

zusammengesetzt, also Uramidoxime sind, hat mich in dieser Auffassung bestärkt.

Die bisher als Uramidoxime bezeichneten Substanzen sind sehr träge reagirende chemische Verbindungen. Es ist noch nicht gelungen, dieselben direct in die aus den Aethyläthern der Amidoxime entstehenden Uramidoximäthyläther umzuwandeln, über deren chemische Constitution, wie schon bemerkt, Zweifel nicht obwalten können. Auch verdient hervorgehoben zu werden, dass die Amidoxime weit leichter als ihre Aethyläther auf Carbanil reagiren und dass die Addition von Phenylsenföl und Cyansäure an Aethyläther der Amidoxime bis jetzt überhaupt nicht hat bewerkstelligt werden können. Dieser Umstand, sowie die immer von Neuem gemachte Beobachtung, dass bei Einwirkung anderer chemischer Agentien die Oximidgruppe der Amidoxime zuerst in Reaction tritt, lassen eine noch eingehendere Prüfung angezeigt erscheinen, ob die bisher als Uramidoxime, Phenyluramidoxime und Phenylthiouramidoxime bezeichneten Körper thatsächlich, wie oben angegeben, constituirt, oder ob sie urethanartige Verbindungen und als solche nach den allgemeinen Formeln:

$$R.C.(NH_2)(:NO.CO.NH_2),\quad R.C(.NH_2)(:NO.CO.NHC_6H_5)$$
$$\text{und}\quad R.C(.NH_2)(:NO.CS.NHC_6H_5)$$

zusammengesetzt sind.

Ich werde Versuche zur Entscheidung der soeben aufgeworfenen Fragen veranlassen.

Die Amidoxime vereinigen sich, wie es scheint, ganz allgemein mit Chloral zu losen, schön krystallisirenden Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel $R.C(:NOH)(.NH_2), CHCl_3$, deren Constitution weiter noch nicht erforscht ist.

Auch auf Aethylaldehyd und Acetessigäther reagiren einzelne Amidoxime in äusserst charakteristischer Weise. Ich werde über die Verbindungen, welche mittelst dieser Reactionen erhalten worden sind, später ausführlich berichten.

Die aus den Homologen des Benzonitrils dargestellten Amidoxime zeigen genau dasselbe Verhalten und besonders auch die gleiche Beständigkeit wie das Benzenylamidoxim. Louis H. Schubart hat in einer der folgenden Mittheilungen zunächst das *p*-Homobenzenylamidoxim $\overset{(4)}{C}H_3.C_6H_4.\overset{(1)}{C}(:NOH)(.NH_2)$ beschrieben.

Die *m*- und *p*-Cyanbenzoësäure gehen unter der Einwirkung von Hydroxylamin leicht in die entsprechenden Benzenylamidoximcarbonsäuren $HO_2C.C_6H_4.C(:NOH)(.NH_2)$ über, welche sich nur schwierig von etwa unverändert gebliebenen Cyanbenzoësäuren oder daraus durch Verseifung der Cyangruppe entstandenen Phtalsäuren trennen lassen. Bei sorgfältigem Arbeiten gelingt es allerdings, die *m*- bezw. *p*-Cyanbenzoësäure nahezu vollständig in die Benzenyl-

amidoximcarbonsäure der Meta- bezw. Parareihe umzuwandeln. Die *m*- bezw. *p*-Benzenylamidoximcarbonsäure erhält man jedoch leichter im reinen Zustande, indem man von den Aethyläthern der *m*- resp. *p*-Cyanbenzoesäure ausgeht und diese in Benzenylamidoximcarbonsäureäthyläther überführt, welche sich, weil in Säuren und Alkalilauge löslich, unschwer von den neutral reagirenden Säureäthern trennen lassen. Die Benzenylamidoximcarbonsäureäthyläther liefern beim Verseifen die reinen Benzenylamidoximcarbonsäuren.

Die *o*-Cyanbenzoesäure ist noch nicht im reinen Zustande erhalten worden, da sie mit grösster Leichtigkeit in das isomere Phtalimid übergeht. Diese Beobachtung ist zuerst von Traugott Sandmeyer[1]) gemacht worden. G. Müller hat sich im hiesigen Laboratorium ebenfalls vergeblich bemüht, die *o*-Cyanbenzoësäure aus dem Reactionsproduct, welches man erhält, wenn man Anthranilsäure der Sandmeyer'schen Reaction unterwirft, im reinen Zustande abzuscheiden, und an deren Stelle ebenso wie Sandmeyer immer Phtalimid gewonnen. Ohne Schwierigkeit lässt sich dagegen der *o*-Cyanbenzoësäureäthyläther $(\overset{(1)}{C}N)C_6H_4\cdots\overset{(2)}{C}O_2C_2H_5$ darstellen, welcher aber bei Einwirkung von Hydroxylamin nicht den normalen Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäureäthyläther, sondern ein daraus durch Abspaltung von Alkohol entstandenes Condensationsproduct von der Formel

$$C_6H_4\begin{cases}C(:NOH)\\ \\ CO\end{cases}>NH$$

liefert. Diese Verbindung, ein Oximidoderivat des Phtalimids, ist als Phtalimidoxim bezeichnet worden. Dasselbe besitzt stark saure Eigenschaften, ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien, geht aber unter der Einwirkung von Eisenchlorid leicht in Phtalimid über.

Die Amidoxime, welche den gesättigten Säuren der aliphatischen Reihe entsprechen, lassen sich schwieriger zu Azoximen condensiren, als diejenigen Amidoxime, bei welchen die Gruppe $.C(:NOH)(.NH_2)$ am Benzolkern haftet, Dieses Verhalten zeigt zumal das von Otto Jacoby untersuchte Capramidoxim, dessen Ueberführung in ein Azoxim bis jetzt überhaupt nicht gelungen ist.

Azoximcondensationen treten auch bei dem Phenyläthenylamidoxim[2]) $C_6H_5CH_2\cdots C(:NOH)(.NH_2)$ schwieriger als bei dem Benzenylamidoxim $C_6H_5C(:NOH)(.NH_2)$ ein. Hr. Wolff hat beobachtet, dass dagegen das Phenylallenylamidoxim $C_6H_5.CH:CH\cdots C(:NOH)(.NH_2)$, in welchem die Gruppe $.C(:NOH)(.NH_2)$ an einem ungesättigten

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1499.

[2]) Peter Knudsen, Diese Berichte XVIII, 1070.

Kohlenwasserstoffrest haftet, wiederum leicht Azoximcondensationen erleidet.

Die Cyangruppe des Benzaldehydcyanhydrins[1]) (Mandelsäurenitrils) lässt sich leicht in die Amidoximgruppe $.C(:NOH)(.NH_2)$ umwandeln. E. Bornemann hat gefunden, dass man auch von dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds aus zu einem Amidoxim und zwar von der Formel: $C_6H_5.CH:CH.CH.OH.C(:NOH)(.NH_2)$ gelangen kann, dass aber daneben in Folge der Abspaltung von Blausäure aus dem Zimmtaldehydcyanhydrin stets grosse Mengen von Zimmtaldoxim $C_6H_5CH:CH.CH(:NOH)$ entstehen. Noch weit leichter zersetzlich als das soeben erwähnte Cyanhydrin haben sich unter der Einwirkung von Hydroxylamin die Cyanhydrine des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils erwiesen; die von O. Jacoby angestellten Versuche zur Umwandlung dieser Körper in Amidoxime sind sämmtlich gescheitert.

Im Anschluss an die vorstehenden Bemerkungen theile ich noch die Ergebnisse der krystallographischen Untersuchung des Benzenylamidoxims und des Benzenylamidoximbenzyläthers mit. Ich bin dafür Hrn. Dr. A. Fock zu bestem Danke verpflichtet.

Benzenylamidoxim, $C_6H_5C(:NOH)(.NH_2)$.

Monosymmetrisch:

$$a:b:c = 2.5023:1:1.0774.$$
$$\beta = 89^\circ\ 36'.$$

Beobachtete Formen:

$a = \infty P\infty\ (100)$, $m = \infty P\ (110)$, $c = oP\ (001)$, $r = -P\infty\ (001)$.

Farblose Krystalle, theils prismatisch nach der Verticalaxe verlängert, theils dünn tafelartig nach dem Orthopinakoïd (100). Endflächen recht unvollkommen ausgebildet und nur an den kleinen Krystallen messbar.

		Beobachtet	Berechnet
$c:a$	$= 001:100 =$	$89^\circ\ 36'$	—
$m:m$	$= 110:1\bar{1}0 =$	$136^\circ\ 24'$	—
$r:a$	$= 101:100 =$	$66^\circ\ 22'$	—
$c:m$	$= 001:110 =$	$89^\circ\ 33'$	$89^\circ\ 41'$
$r:m$	$= 101:110 =$	$81^\circ\ 4'$ apr.	$81^\circ\ 27'$

Spaltbar vollkommen nach dem Orthopinakoïd (100). Optische Axenebene = Symmetriebene (010).

---

[1]) Fr. Gross, Diese Berichte XVIII, 1074, 2477.

Durch das Orthopinakoïd (100) gesehen, tritt eine Axe aus und zwar nur wenig geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche.

Benzenylamidoximbenzyläther, $C_6H_5C(:NOCH_2C_6H_5)(.NH_2)$.

Monosymmetrisch:

$$a:b:c = 0.8546:1:0.2620.$$
$$\beta = 82^0\ 19'.$$

Beobachtete Formen:

$a = \infty P\infty$ (100), $b = \infty\breve{P}\infty$ (010), $m = \infty P$ (110), $o = -P$ (111), $w = +P(\bar{1}11)$, $x = +3\breve{P}3$ $(31\bar{1})$.

Farblose, nach der Verticalaxe verlängerte, prismatische Krystalle mit vorherrschendem Klinopinakoïd (010), meist dünne, längliche Blättchen darstellend. Von den Endflächen in der Regel nur $w(\bar{1}11)$ ausgebildet und diese häufig matt.

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = 110:1\bar{1}0$	$80^0\ 32'$	—
$o:o = 111:1\bar{1}1$	$26^0\ 57'$	—
$o:a = 111:100$	$66^0\ 47'$	—
$o:m = 111:110$	$63^0\ 2'$	$63^0\ 10'$
$o:m = 111:1\bar{1}0$	$81^0\ 3'$	$81^0\ 20'$
$\omega:a = \bar{1}11:\bar{1}00$	$80^0\ 11'$	$80^0\ 25'$
$\omega:b = \bar{1}11:010$	$75^0\ 16'$	$75^0\ 32'$
$\omega:m = \bar{1}11:\bar{1}10$	$73^0\ 4'$	$73^0\ 14'$
$\omega:m = \bar{1}11:110$	$88^0\ —'$	$88^0\ 1'$
$x:a = \bar{3}11:100$	$52^0\ 14'$	$52^0\ 30'$
$x:b = \bar{3}11:010$	$78^0\ 17'$	$78^0\ 24'$
$x:m = \bar{3}11:\bar{1}10$	$53^0\ 15'$	$53^0\ 31'$
$x:m = \bar{3}11:\bar{1}\bar{1}0$	$70^0\ 30'$	$70^0\ 27'$.

Spaltbar vollkommen nach der Symmetrieebene (010).

308. Ernst Falck: Ueber Umwandlungsproducte des Benzenylamidoxims.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXX; vorgetr. in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift eine kurze Mittheilung[1]) über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim veröffentlicht. Ich habe gezeigt, dass das Benzenylamidoxim durch Chlorkohlensäureäthyläther in Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther: $C_6H_5.C(.NH_2)(:NOCO_2C_2H_5)$, übergeführt wird und dass letzterer unter Abspaltung von Aethylalkohol mit grösster Leichtigkeit in eine Verbindung von der Formel $C_8H_6N_2O_2$ übergeht, welche ich aus früher entwickelten Gründen als Benzenylazoximcarbinol, $C_6H_5.C\begin{cases}:N.O\\ N=\end{cases}C.OH$, aufgefasst habe.

Der Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther schmilzt bei 127° und die vorläufig als Benzenylazoximcarbinol bezeichnete Substanz bei 198°.

Bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim entsteht Carbonyldibenzenylamidoxim,

$$C_6H_5.C(.NH_2)(:N\ O.CO.O.N:)(H_2N.)C.C_6H_5,$$

eine Verbindung, welche bei 128—129° schmilzt. Ich habe bereits mitgetheilt[2]), dass das Carbonyldibenzenylamidoxim sich beim Erwärmen in Kalilauge löst und dadurch allem Anschein nach in sogenanntes Benzenylazoximcarbinol umgewandelt wird. Neuere Versuche haben ergeben, dass die zuletzt erwähnte Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{14}N_4O_3 + 2KaHO = C_8H_5KaNO_2 + C_7H_7KaN_2O + 2H_2O$$

erfolgt und dass dabei die Kaliumverbindungen des Benzenylamidoxims und der als Benzenylazoximcarbinol bezeichneten Substanz gebildet werden. Versetzt man die alkalische Lösung mit überschüssiger Salzsäure, so wird nur die letztere Verbindung abgeschieden.

Die angestellten Elementaranalysen lassen über die Zusammensetzung des auf letzterem Wege erhaltenen, bei 198° schmelzenden Körpers keinen Zweifel zu.

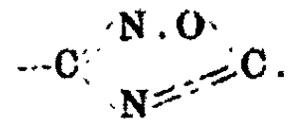
	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	59.26	59.03	—
H_6	6	3.70	4.06	—
N_2	28	17.29	—	17.124
O_2	32	19.75	—	—
	162	100.00		

[1]) Diese Berichte XVIII, 2467.
[2]) loc. cit.

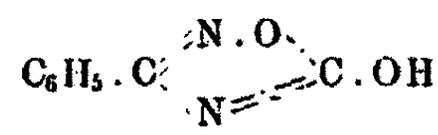
Constitution der bislang als Benzenylazoximcarbinol bezeichneten Verbindung.

Die nach der Formel $C_8H_6N_2O_2$ zusammengesetzte Verbindung ist durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet. Sie wird weder von salpetriger Säure noch von starker Salpetersäure angegriffen; Bromwasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur ebensowenig darauf ein; auch scheidet sie sich unverändert wieder aus, wenn man ihre Auflösung in heisser concentrirter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt.

Dieses indifferente Verhalten, welches auch die Azoxime zeigen, führte mich zu der Vermuthung, dass die betreffende Substanz ebenfalls den für die Azoxime charakteristischen Atomring



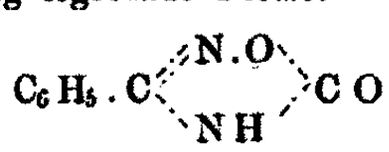
enthalte und mithin nach der Formel



zusammengesetzt sei. Das in der früheren Abhandlung bereits erwähnte hartnäckige Anhaften von Chlor an der aus Salzsäure krystallisirten Substanz war, wenn diese Voraussetzung zutraf, durch die sich ohne Weiteres darbietende Annahme, dass die Hydroxylgruppe des Carbinols bei kurzem Erhitzen mit Salzsäure theilweise durch Chlor ersetzt werde, in befriedigender Weise zu erklären.

Zu meiner grössten Ueberraschung fand ich später, dass das erwartete Chlorid durch längeres Erhitzen der Substanz mit concentrirtester Salzsäure nicht umgewandelt wird und selbst dann nicht entsteht, wenn man den Körper in zugeschmolzenen Röhren mit Phosphorpentachlorid oder Gemischen von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, von denen er leicht aufgenommen wird, mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Auch Carbanil, welches sich mit Alkoholen meist leicht zu urethanartigen Verbindungen vereinigt, konnte auf keine Weise zur Addition an die obige Verbindung gebracht werden.

Unter diesen Umständen kann die früher gemachte Annahme, in der bei 198° schmelzenden Substanz sei eine Hydroxylgruppe vorhanden, nicht aufrecht erhalten werden. Damit fällt aber auch die im Vorstehenden erwähnte Constitutionsformel des Körpers, an deren Stelle die sich ungezwungen aus den verschiedenen Bildungsweisen der betreffenden Verbindung ergebende Formel:



zu treten hat. Der durch diese Formel gekennzeichneten Gruppirung der Atome im Moleküle entsprechend, werde ich die bei 198° schmelzende Subetanz von jetzt ab als Benzenylimidoximcarbonyl bezeichnen.

Um Irrthümern vorzubeugen, stelle ich im Folgenden nochmals die hauptsächlichen Eigenschaften des Benzenylimidoximcarbonyls zusammen, soweit dieselben nicht soeben erst erwähnt worden sind.

Das Benzenylimidoximcarbonyl ist nicht unzersetzt flüchtig, sondern verkohlt beim Erhitzen auf ca. 300°.

Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser zu stark sauer reagirenden Flüssigkeiten. Der Körper ist auch in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich und wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroïn gefällt. Er zeigt nur saure und durchaus keine basischen Eigenschaften. Demgemäss giebt er mit Säuren keine salzartigen Verbindungen, löst sich aber in Alkalilauge und Ammoniak mit grösster Leichtigkeit auf und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt.

In der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung des Benzenylimidoximcarbonyls ruft Kupfersulfat eine grüne Fällung hervor, Silbernitrat und Bleiacetat erzeugen weisse Niederschläge.

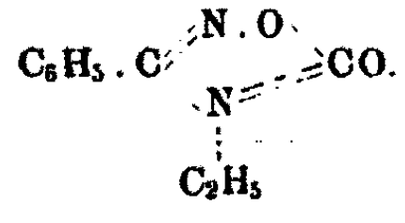
Das Kupfersalz ist nach der Formel: $(C_8H_5N_2O_2)_2Cu$ zusammengesetzt; die Analyse desselben siehe »Diese Berichte« XVIII, 2470.

Die Zusammensetzung des Silbersalzes entspricht der Formel $C_8H_5N_2O_2Ag$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	40.14	39.90 pCt.

Die betreffenden Salze entstehen, indem der Wasserstoff in der Imidgruppe des Benzenylimidoximcarbonyls durch Metalle ersetzt wird; das Benzenylimidoximcarbonyl zeigt mithin ein dem Bernsteinsäureimid analoges Verhalten. Es ist besonders bemerkenswerth, dass die Erdalkalimetallcarbonate beim Kochen mit Wasser und Benzenylimidoximcarbonyl unter Kohlensäureentwicklung zersetzt werden. Die dabei in Lösung gehenden Erdalkalimetallverbindungen des Benzenylimidoximcarbonyls bleiben beim Verdunsten des Wassers als krystallinische, hygroskopische, leicht zersetzliche Massen zurück.

Benzenyläthylimidoximcarbonyl,



Der Aethylabkömmling des Benzenylimidoximcarbonyls, welcher an Stelle des Imidwasserstoffs dieser Verbindung eine Aethylgruppe ent-

hält, lässt sich durch Einwirkung von Jodäthyl auf das gut getrocknete Silbersalz des Benzenylimidoximcarbonyls darstellen. Man wendet einen geringen Ueberschuss von Jodäthyl an und digerirt das Gemisch bei 100° in zugeschmolzenen Röhren. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgezogen, welcher es beim Verdunsten als braunes Oel hinterlässt. Das Oel erstarrt allmählich, wenn man es mit verdünnter Natronlauge anrührt. Diese nimmt geringe Mengen von Benzenylimidoximcarbonyl auf, welche bei der obigen Reaction immer regenerirt werden. Die krystallinisch gewordene Masse wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt und so in weissen, bei 35—36° schmelzenden Nadeln erhalten.

Das Ergebniss der damit angestellten Elementaranalysen zeigt, dass die beschriebene Verbindung äthylirtes Benzenylimidoximcarbonyl ist.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	63.16	63.55	—
H_{10}	10	5.26	5.62	—
N_2	28	14.74	—	14.81
O_2	32	16.84	—	—
	190	100.00		

Das Benzenyläthylimidoximcarbonyl ist nahezu unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Es verhält sich gegen Säuren und Basen, wie erwartet werden durfte, völlig indifferent und wird also weder von Säuren noch alkalischen Flüssigkeiten aufgenommen.

Dibenzenylamidoximäthylenäther,

$$C_6H_5 . C\begin{matrix} NO--C_2H_4--ON \\ NH_2 \qquad\quad H_2N \end{matrix}C . C_6H_5 .$$

Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Benzenylamidoxims bildet sich der Benzenylamidoximäthyläther,

$$C_6H_5 . C(. NH_2)(: N . O C_2H_5).$$

Durch Wechselwirkung zwischen Aethylenbromid und Benzenylamidoxim durfte man vielleicht erwarten, zu einem Körper von der Formel: $C_6H_5 . C\begin{matrix} N.O \\ NH \end{matrix}C_2H_4$ zu gelangen, d. h. gleichzeitig je ein Wasserstoffatom in der Oximid- und der Amidgruppe des Benzenylamidoxims durch Aethylen zu ersetzen. Es hat sich jedoch bei mannichfaltig veränderten Versuchsbedingungen gezeigt, dass die Reaction immer in einem anderen Sinne verläuft. Wenn Aethylenbromid

auf die alkoholische Lösung von Benzenylamidoxim in Gegenwart von Natriumhydrat wirkt, so entsteht stets nach der Gleichung:

$$2\,[C_6H_5\,.\,C(.\,NH_2)\,(:NONa)] + C_2H_4Br_2$$
$$= C_6H_5C\,.\,(.\,NH_2)\,(:N\,.\,OC_2H_4O\,.\,N:)(H_2N)\,.\,C\,.\,C_6H_5 + 2\,NaBr$$

Dibenzenylamidoximäthylenäther.

Behufs Darstellung dieser Verbindung wird die alkoholische Auflösung von 2 Mol. Benzenylamidoxim, 2 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Aethylenbromid einige Stunden auf dem Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben digerirt.

Nach beendigter Reaction verjagt man den Alkohol und zieht den Rückstand mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdunsten eine ölige Masse, welche beim Behandeln mit verdünnter Alkalilauge erstarrt. Durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gewinnt man die Verbindung in Gestalt weisser Blättchen, welche bei 155—156° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	64.43	64.49	—
H_{18}	18	6.04	6.66	—
N_4	56	18.78	—	18.87
O_2	32	10.75	—	—
	298	100.00		

Der Dibenzenylamidoximäthylenäther ist nahezu unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Von Salzsäure wird er leicht aufgenommen, aus dieser Lösung durch Alkalilauge wieder gefällt, von überschüssiger Alkalilauge aber nicht wieder gelöst und davon bei gelindem Erhitzen auch nicht angegriffen.

Bei dem Abdampfen der Lösung in Salzsäure bleibt ein gut krystallisirendes, chlorwasserstoffsaures Salz des Dibenzenylamidoximäthylenäthers zurück. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes wird durch Platinchlorid eine schwer lösliche Doppelverbindung in mikroskopischen gelben Nadeln gefällt.

Chloralbenzenylamidoxim,
$C_6H_5\,.\,C(:NOH)(.\,NH_2)$, $CCl_3\,.\,COH$.

Benzenylamidoxim vereinigt sich mit Chloral zu einer losen Doppelverbindung, deren Constitution ich noch nicht habe feststellen können.

Die Doppelverbindung entsteht, wenn man Benzenylamidoxim in möglichst wenig Chloral löst und die Auflösung mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dabei ein weisses Krystallpulver ab. Der Körper lässt sich am besten durch Auflösen in Benzol und Fällen der

Benzollösung mit Ligroïn reinigen und schmilzt im reinen Zustande bei 135°. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, sondern zerfällt bei längerem Erhitzen mit Wasser in Chloral und Benzenylamidoxim. Schwefelsäure bewirkt die nämliche Spaltung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_9	108	38.09	38.57	—	—	—
H_9	9	3.17	3.59	—	—	—
N_2	28	9.87	—	9.31	—	—
Cl_3	106.5	37.56	—	—	37.42	37.38
O_2	32	11.31	—	—	—	—
	283.5	100.00				

Benzenyluramidoxim,

$$C_6H_5 . C(:NOH)(.NH . CO . NH_2).$$

P. Krüger[1]) hat durch Einwirkung von Carbanil auf Benzenylamidoxim das Benzenylphenyluramidoxim,

$$C_6H_5 . C(:NOH)(.NH . CO . NHC_6H_5),$$

und durch Wechselwirkung von Benzenylamidoxim und Phenylsenföl das Benzenylphenylthiouramidoxim, $C_6H_5(:NOH)(.NH.CS.NHC_6H_5)$, dargestellt. Das nicht substituirte Benzenyluramidoxim,

$$C_6H_5C(:NOH)(.NH . CO . NH_2),$$

ist noch nicht bekannt. Man erhält diese Verbindung, wenn man äquivalente Mengen von salzsaurem Benzenylamidoxim und Kaliumcyanat, beide in concentrirter, wässeriger Lösung, auf einander einwirken lässt.

Das Reactionsproduct scheidet sich dabei anfangs als zähflüssiges Oel ab, erstarrt aber bald unter Wasser. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser erhält man die gebildete Verbindung in centimeterlangen, dünnen, weissen Nadeln, welche bei 115° schmelzen. Der Körper löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_8	96	53.63	53.61	53.56	—	—
H_9	9	5.03	5.55	5.41	—	—
N_3	42	23.46	—	—	22.98	23.44
O_2	32	17.88	—	—	—	—
	179	100.00				

[1]) Diese Berichte XVIII, 1059, 1060.

Die mitgetheilten analytischen Werthe lassen ersehen, dass die beschriebene Verbindung die Elemente des Benzenylamidoxims und der Cyansäure enthält und daher als das gesuchte Benzenyluramidoxim anzusprechen ist. Dasselbe verhält sich chemisch auffallend indifferent und wird weder von Alkalilauge noch Säuren leicht aufgenommen. Die aus den Amidoximen bislang dargestellten substituirten Uramidoxime und Thiouramidoxime zumal auch die erwähnten, von P. Krüger dargestellten Verbindungen zeigen genau dasselbe Verhalten.

Es ist auffallend, dass unter den soeben angegebenen Bedingungen aus salzsaurem Benzenylamidoximäthyläther und Kaliumcyanat der Benzenyluramidoximäthyläther

$$(C_6H_5C(:NOC_2H_5)(.NH.CO.NH_2)$$

nicht zu erhalten ist und dass auch Carbanil auf den Benzenylamidoximäthyläther nur langsam reagirt. Dass im letzteren Falle eine Einwirkung stattfindet, ergiebt sich allerdings daraus, dass in dem Reactionsproduct freier Benzenylamidoximäthyläther sich nicht mehr befindet, indess ist es mir bislang nicht gelungen, auf diesem Wege Benzenyluramidoximäthyläther im reinen Zustande zu gewinnen.

Eine Einwirkung des Phenylsenföls auf Benzenylamidoximäthyläther habe ich bisher überhaupt nicht constatiren können.

---

309. Louis H. Schubart: Ueber das *p*-Homobenzenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

(Aus dem Berl. Univers.-Laborat. No. DCXXXI; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Die von mir begonnene Untersuchung zielt darauf ab, die einfachen Homologen des Benzenylamidoxims näher zu charakterisiren. Ich theile im Folgenden die in der Parareihe bislang erhaltenen Resultate mit.

p-Homobenzenylamidoxim, $\overset{(4)}{C}H_3.C_6H_4.\overset{(1)}{C}(:NOH)(:NH_2)$ entsteht durch directe Vereinigung des *p*-Methylbenzonitrils mit Hydroxylamin. Das Nitril wurde nach der Sandmeyer'schen Reaction aus *p*-Toluidin dargestellt. Dabei hat sich ergeben, dass die Ausbeute bedeutend vermehrt wird, wenn man anstatt das Cyankalium der

heissen Kupfersulfatlösung zuzusetzen, beide Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur mischt, und dann erst das Gemisch erwärmt. Zur Darstellung des *p*-Homobenzenylamidoxims vermischt man äquivalente Mengen von *p*-Methylbenzonitril, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirter Soda, welche beiden Salze man zuvor in möglichst wenig Wasser gelöst hat.

Das Gemisch wird mit Alkohol versetzt, bis eine völlig klare Lösung entstanden ist und sodann in Verschlussflaschen sechs Stunden lang auf 80—90° erhitzt. Das *p*-Homobenzenylamidoxim scheidet sich bei dem Verdunsten des Alkohols in Krystallen aus, während Kochsalz, besonders wenn man etwas Wasser hinzufügt, in Lösung bleibt. Das durch dreimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigte *p*-Homobenzenylamidoxim bildet weisse Blättchen, welche bei 145—146° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_8	96	64.00	63.81	—	pCt.
H_{10}	10	6.66	7.00	—	»
N_2	28	18.66	—	18.32	»
O	16	10.67	—	—	»
	150	100.00			

Das *p*-Homobenzenylamidoxim löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform sowie auch in heissem Wasser, Benzol und Ligroin und verhält sich durchaus wie das Benzenylamidoxim. Es ist in Säuren und in Alkalien gleich leicht löslich, und wird von denselben nicht angegriffen. Beim vorsichtigen Erhitzen ist es unzersetzt flüchtig, während es beim raschen Erhitzen unter Rückbildung von *p*-Methylbenzonitril zerfällt.

Das salzsaure *p*-Homobenzenylamidoxim krystallisirt in farblosen, bei 186—187° schmelzenden Prismen.

Analyse:

Ber. f. $C_8H_{10}N_2O$, HCl		Gefunden
HCl	19.57	19.42 pCt.

Das Natriumsalz des *p*-Homobenzenylamidoxims wird erhalten, wenn man die Auflösung äquivalenter Mengen von Natriumäthylat und *p*-Homobenzenylamidoxim in absolutem Alkohol mit Aether fällt. Es scheidet sich dabei als weisse krystallinische Masse ab, die rasch abgesaugt und im luftverdünnten Raume getrocknet werden muss. Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfällt an feuchter Luft in *p*-Homobenzenylamidoxim und Natriumhydrat.

Analyse:

Ber. f. $C_8H_9NaN_2O$		Gefunden
Na	13.37	13.31 pCt.

Das Kupfersalz fällt als schmutzig dunkelgrüner Niederschlag aus, wenn man zu Kupfersulfatlösung eine wässerige Lösung des Amidoxims fügt. In dem Filtrat erzeugt Ammoniak einen nochmaligen Niederschlag, welcher aus einem unreinen basischen Kupfersalz besteht.

Die Aether des *p*-Homobenzenylamidoxims, $\overset{(4)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOR)(.NH_2)$ bilden sich, wenn man eine alkoholische Lösung des Natriumsalzes am Rückflusskühler etwa fünf Stunden lang mit dem betreffenden Alkylhalogenid kocht. Der Alkohol wird auf dem Wasserbade verjagt, der Rückstand mit verdünnter Alkalilauge versetzt und mit Aether behandelt. Dieser hinterlässt beim Verdunsten die gebildeten Aether des *p*-Homobenzenylamidoxims. Dieselben sieden unzersetzt. Aus Säurelösungen werden sie durch Zusatz von Alkalien gefällt und von einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder gelöst.

Der Methyläther, $\overset{(4)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOCH_3)(NH_2)$ krystallisirt aus Wasser in Nadeln, schmilzt bei 85° und ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_9	108	65.85	65.67	—	pCt.
H_{12}	12	7.30	7.63	—	»
N_2	28	17.08	—	17.26	»
O	16	9.77	—	—	»
	164	100.00			

Der Aethyläther, $\overset{(4)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOC_2H_5)(.NH_2)$ krystallisirt aus Wasser in Nadeln, welche bei 64° schmelzen. Er besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der Methyläther.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{10}	120	67.42	67.19	—	pCt.
H_{14}	14	7.86	8.03	—	»
N_2	28	15.73	—	15.52	»
O	16	8.99	—	—	»
	178	100.00			

Einwirkung von Benzoylchlorid auf *p*-Homobenzenylamidoxim.

Lässt man zu dem *p*-Homobenzenylamidoxim langsam Benzoylchlorid fliessen, indem man Sorge trägt, dass das Gemisch sich nicht erheblich erwärmt, so entwickelt sich Salzsäure in reichlicher Menge.

Nach beendigter Reaction fügt man Wasser hinzu und lässt die Masse damit einen Tag lang in Berührung, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zersetzen. Das Ganze wird dann mit Ammoniak gewaschen und der Rückstand in Alkohol gelöst. Durch sorgfältigen Zusatz von Wasser wird ein weisser krystallinischer Körper gefällt. Dieser wird im Exsiccator getrocknet. Er schmilzt im trockenen Zustande bei 173°.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{15}	180	70.86	70.68	—	pCt.
H_{14}	14	5.51	5.73	—	»
N_2	28	11.02	—	11.32	»
O_2	32	12.61	—	—	»
	254	100.00			

Diese Zahlen entsprechen der Formel des Benzoyl-*p*-homobenzenylamidoxims: $\overset{(4)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOCO . C_6H_5)(. NH_2)$.

Erhitzt man das *p*-Homobenzenylamidoxim-benzoyl über seinen Schmelzpunkt, so spaltet sich Wasser ab und die Verbindung geht über in das *p*-Homobenzenylazoximbenzenyl $\overset{(4)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}\begin{matrix} N . O \\ \diagdown\!\!\!\!\diagup \\ N \end{matrix} C . C_6H_5$. Es ist das eine aus Alkohol bei Zusatz von wenig Wasser in langen, feinen, weissen Nadeln krystallisirende Substanz, welche bei 103° schmilzt, in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heissem Wasser schwerlöslich, und in kaltem Wasser sowohl, wie in Säuren und Alkalien unlöslich ist. Dieselbe ist mit Wasserdämpfen wie auch für sich allein unzersetzt flüchtig.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	II.	
C_{15}	180	76.27	76.09	—	pCt.
H_{12}	12	5.08	5.22	—	»
N_2	28	11.87	—	12.01	»
O	16	6.78	—	—	»
	236	100.00			

Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

310. Gustav Müller: Ueber Carbonsäuren des Benzenylamidoxims und Azoximabkömmlinge derselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich mitgetheilt, dass der Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäureäthyläther sich ohne Schwierigkeit aus dem *p*-Cyanbenzoësäureäthyläther erhalten lässt und bei dem Verseifen mit Alkalilauge allem Anschein nach in die Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure übergehe. In Fortsetzung der damals begonnenen Untersuchung habe ich zunächst die zuletzt erwähnte Verbindung einer eingehenderen Prüfung unterworfen.

Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure.

$$C_6H_4(\overset{(4)}{C{:}NOH}.NH_2)\overset{(1)}{COOH}.$$

Erwärmt man den Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäureäthyläther mit starker Kalilauge ein wenig, so löst er sich vollkommen auf und nach dem Ansäuern mit Essigsäure fällt ein Körper aus, welcher, aus wässerigem Alkohol mehrmals umkrystallirt, sich bei circa 220° aufbläht und über 330° schmilzt. Eine damit angestellte Analyse ergab folgende Zahlen:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	53.33	53.02	—
H_8	8	4.45	4.79	—
N_2	28	15.55	—	15.30
O_3	48	20.67	—	—
	180	100.00		

Nachdem ich mich mit den Eigenschaften der Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure genau bekannt gemacht hatte, wiederholte ich den früher[2]) bereits angestellten Versuch, diese Verbindung direct aus der *p*-Cyanbenzoësäure zu bereiten. Man gelangt zum Ziel, wenn man 1 Mol. *p*-Cyanbenzoësäure mit 1 Mol. salzsauren Hydroxylamins und 1 Mol. Natriumcarbonats 18 Stunden lang in verdünnt alkoholischer Lösung digerirt, die Lösung auf dem Wasserbade von dem grössten Theil des Alkohols befreit und mit Essigsäure ansäuert, wobei sie zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgepresst und mehrmals aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2485.

[2]) loc. cit.

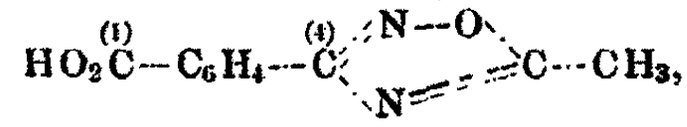
Elementaranalyse:

	Ber. für $C_8H_8N_2O_3$	Gefunden I.	II.
C	53.33	52.92	—
H	4.45	4.72	—
N	15.55	—	15.60

Die auf verschiedenen Wegen dargestellten Präparate zeigen genau dieselben Eigenschaften. Die Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure ist schwer löslich in Wasser, leichter löslich in verdünntem Alkohol und fast unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, sowie Benzol. In verdünnten, wässerigen Lösungen des Ammoniaksalzes der Säure rufen Baryumchlorid, Calciumchlorid, Zinksulfat und Bleiacetat Fällungen nicht hervor, Kupfersulfat erzeugt darin einen grünlich blauen und Silbernitrat einen weissen Niederschlag, welcher selbst von siedendem Wasser nicht aufgenommen wird.

Die Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure lässt sich leicht in Verbindungen überführen, welche die Azoximgruppe enthalten.

p-Carbonsäure des Benzenylazoximäthenyls,



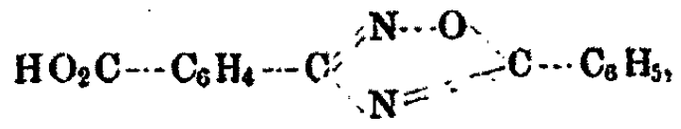
entsteht, wenn man Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid ungefähr eine Stunde zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten das Reactionsproduct mit viel Wasser verdünnt, die sich dabei ausscheidende feste Substanz abfiltrirt, trocknet und aus Benzol umkrystallisirt. Die *p*-Carbonsäure des Benzenylazoximäthenyls schmilzt bei 218°, löst sich in heissem Wasser und Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.
C_{10}	120	58.82	58.99	—
H_8	8	3.93	4.35	—
N_2	28	13.72	—	14.12
O_3	48	23.53	—	—
	204	100.00		

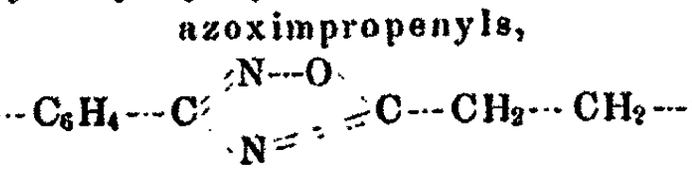
In der verdünnten, wässerigen Auflösung des Ammoniaksalzes der obigen *p*-Carbonsäure erzeugen Baryumchlorid, Calciumchlorid und Zinksulfat keine Niederschläge. Kupfersulfat ruft darin eine grünliche Fällung hervor; auf Zusatz von Silbernitrat und Bleiacetat entstehen weisse Niederschläge.

Die p^1-Carbonsäure[1]) des Benzenylazoximbenzenyls,



habe ich bisher nicht im reinen Zustande gewonnen. Wenn man Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt, bis das Gemisch klar fliesst, sodann erkalten lässt, die erstarrte Masse mit Natronlauge behandelt und die Lösung mit Salzsäure ansäuert, so erhält man einen Niederschlag, der neben Benzoësäure unzweifelhaft grössere Mengen der gesuchten *p*-Carbonsäure enthält. Eine völlig befriedigende Trennung beider Säuren von einander ist mir bis jetzt nicht gelungen.

p-Benzenyl-*ω*-propenyldicarbonsäure des Benzenylazoximpropenyls,



Diese Verbindung bildet sich bei dem Schmelzen von Benzenylamidoxim-*p*-carbonsäure mit überschüssigem Bernsteinsäureanhydrid. Man erhält sie als weisses Krystallpulver, wenn man die erkaltete Schmelze in Natronlauge löst und die filtrirte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Sie löst sich in Alkohol, ist schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Aether und unlöslich in Benzol und Chloroform. Bei höherer Temperatur verkohlt sie, ohne zu schmelzen. In der verdünnten, wässerigen Lösung ihres Ammoniaksalzes ruft Kupfersulfat eine unlösliche blaue Fällung hervor; Bleiacetat erzeugt darin einen unlöslichen weissen Niederschlag und auf Zusatz von Zinksulfat und Silbernitrat entstehen weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Niederschläge.

Die beschriebenen, in der Parareihe angestellten Versuche habe ich in der Metareihe wiederholt.

Ausgehend von der *m*-Nitrobenzoësäure, reducirte ich dieselbe mit Zinn und Salzsäure, entfernte durch Schwefelwasserstoff das Zinn aus der Lösung und dampfte die davon abfiltrirte Flüssigkeit ein; es schied sich dabei das salzsaure Salz der *m*-Amidobenzoësäure aus.

---

[1]) **Anmerkung.** In dem Dibenzenylazoxim ist die eine Benzenylgruppe ($C_6H_5.C$) mit zwei Stickstoffatomen, die andere mit einem Stickstoffatom und einem Sauerstoffatom verbunden. Ich schlage vor, Substitutionsproducte des Dibenzenylazoxims, welche die Substituenten in der zuerst erwähnten Benzenylgruppe enthalten, als I Substitutionsproducte von den II Substitutionsproducten zu unterscheiden, bei welchen die Substitution in der zuletzt erwähnten Benzenylgruppe erfolgt ist.

Diese Verbindung lässt sich leicht ätherificiren. Man löst sie zu dem Ende in heissem Alkohol und sättigt die Lösung mit Salzsäuregas. Aether fällt daraus das chlorwasserstoffsaure Salz des *m*-Amidobenzoësäureäthyläthers, welches sich durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether reinigen lässt und im reinen Zustande bei 185° schmilzt.

Chlorbestimmung:

	Berechnet für $C_6H_4 . \overset{(1)}{N}H_2 , HCl . CO_3\overset{(3)}{C}_2H_5$	Gefunden
Cl	17.61	17.57 pCt.

m-Amidobenzoësäureäthyläther,

$$C_6H_4 . \overset{(1)}{N}H_2 . \overset{(3)}{C}O_2 . C_2H_5.$$

Der *m*-Amidobenzoësäureäthyläther wird aus der wässerigen Lösung des soeben beschriebenen Salzes durch Sodalösung in Form von Oeltröpfchen ausgeschieden. Da der freie Aethyläther in Wasser ziemlich löslich ist, muss die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt werden. Der *m*-Amidobenzoësäureäthyläther siedet bei 294°.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	65.45	65.24	—
H_{11}	11	6.65	6.88	—
N	14	8.50	—	8.62
O_2	32	19.40	—	—
	165	100.00		

m-Cyanbenzoësäureäthyläther.

$$C_6H_4 . \overset{(1)}{C}N . CO_2 . \overset{(3)}{C}_2H_5.$$

Der *m*-Amidobenzoësäureäthyläther lässt sich mittelst der Sandmeyer'schen Reaction ohne Schwierigkeit in den *m*-Cyanbenzoësäureäthyläther umwandeln. Dieser löst sich in viel heissem Wasser, Alkohol, Aether, sowie Benzol und krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 48° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	68.56	68.33	—
H_9	9	5.15	5.43	—
N	14	8.00	—	8.24
O_2	32	18.29	—	—
	175	100.00		

Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäureäthyläther,

$$C_6H_4(\overset{(1)}{C}:N\overset{}{O}H.NH_2)\overset{(3)}{C}O_2.C_2H_5.$$

Der *m*-Cyanbenzoësäureäthyläther geht unter der Einwirkung von Hydroxylamin in den Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäureäthyläther über. Man digerirt zu dem Ende *m*-Cyanbenzoësäureäthyläther (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat (½ Mol.) in verdünnt alkoholischer Lösung einige Stunden bei 80 bis 100°. Der Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäureäthyläther scheidet sich beim Eindampfen der alkoholischen Lösung in Nadeln ab, welche, wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, bei 118° schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	57.69	57.89	—
H_{12}	12	5.77	5.90	—
N_2	28	13.46	—	13.43
O_3	48	23.08	—	—
	208	100.00		

Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure,

$$C_6H_4(\overset{(1)}{C}:N\overset{}{O}H.NH_2)\overset{(3)}{C}O_2H.$$

Der soeben beschriebene Aether wird durch Kalilauge leicht verseift. Man fällt die gebildete Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure, welche man hinzusetzt, bis die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction zeigt. Ueberschüssige Essigsäure ist zu vermeiden, da dadurch der entstandene Niederschlag wieder gelöst wird. Die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigte Säure hat bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen gegeben:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	53.33	53.05	—
H_8	8	4.45	4.67	—
N_2	28	15.55	—	15.61
O_3	48	26.67	—	—
	180	100.00		

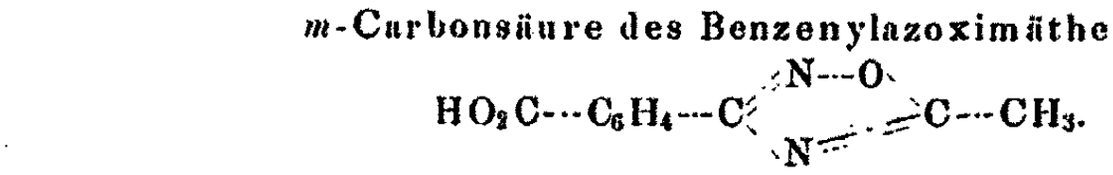
Zu der nämlichen Verbindung gelangt man, wenn man *m*-Cyanbenzoësäure (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat (1 Mol.) in verdünnt alkoholischer Lösung 12 Stunden

bei 80—100° digerirt. Bei der Elementaranalyse eines so hergestellten Präparates sind die folgenden Zahlen gefunden worden:

	Berechnet für $C_8H_8N_2O_3$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	53.33	53.52	—
H	4.45	4.74	—
N	15.55	—	15.69

Die Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure schmilzt bei 200°, löst sich in heissem Wasser und Alkohol, wird von Aether nur wenig und von Chloroform sowie Benzol gar nicht aufgenommen. In der wässerigen Lösung ihres Ammoniaksalzes rufen Kupfersulfat und Bleiacetat Niederschläge hervor, welche sich in viel heissem Wasser lösen, Silbernitrat und Zinksulfat bewirken nahezu unlösliche Fällungen.

m-Carbonsäure des Benzenylazoximäthenyls,



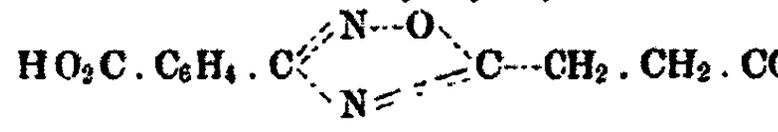
Wenn man die Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure mit wenig Essigsäureanhydrid erhitzt, bis sie in Lösung gegangen ist, so wird sie in die *m*-Carbonsäure des Benzenylazoximäthenyls umgewandelt. Diese erhält man als weisses Krystallpulver, wenn man das Reactionsproduct in Wasser giesst. Sie schmilzt bei 217°, löst sich schwer in Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Aether und Chloroform.

In der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der Säure ruft Kupfersulfat einen blauen Niederschlag hervor, Silbernitrat, Bleiacetat und Zinksulfat bewirken weisse Fällungen. Die ausgeschiedenen Salze der schweren Metalle lösen sich in viel siedendem Wasser auf.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{10}	120	58.82	59.08	58.48	—
H_8	8	3.93	4.37	4.29	—
N_2	28	13.72	—	—	13.55
O_3	78	23.53	—	—	—
	204	100.00			

m-Benzenyl-ω-propenyldicarbonsäure des Benzenylazoximpropenyls,



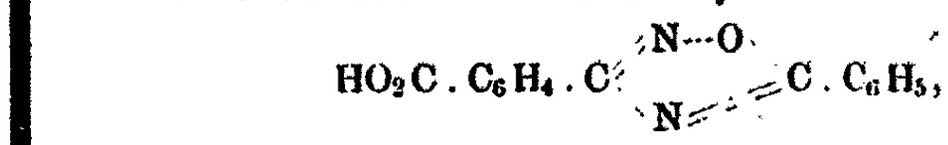
bildet sich, wenn man 1 Mol. Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure mit etwas mehr als 1 Mol. Bernsteinsäureanhydrid zusammenschmilzt. Die Schmelze wird in Natronlauge gelöst und die alkalische Lösung mit

Salzsäure übersättigt. Die gebildete Dicarbonsäure wird dadurch gefällt. Sie lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, bildet Nadeln, welche bei 213° schmelzen, löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist in Chloroform wenig löslich und unlöslich in Benzol.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{12}	144	54.96	55.10	—
H_{10}	10	3.82	4.17	—
N_2	28	10.69	—	10.42
O_5	80	30.53	—	—
	262	100.00		

In der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes der obigen Dicarbonsäure rufen Kupfersulfat, Silbernitrat und Bleiacetat Niederschläge hervor, welche sich in viel heissem Wasser lösen.

m^1-Carbonsäure des Benzenylazoximbenzenyls,



bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzenylamidoxim-*m*-carbonsäure. Man erhitzt, bis das Gemisch klar fliesst, lässt erkalten, nimmt das Reactionsproduct in Natronlauge auf und fällt mit Salzsäure. Die gebildete m^1-Carbonsäure des Benzenylazoximbenzenyls wird von der gleichzeitig niedergeschlagenen Benzoësäure getrennt, indem man die letztere in einem Strom von Wasserdämpfen überdestillirt. Die neue Säure wird so als weisses Krystallpulver erhalten. Sie schmilzt bei 218°, lösst sich in Eisessig, Alkohol und Aether, wird aber von Wasser, Benzol und Chloroform nicht aufgenommen. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{15}	180	67.42	67.02	67.67	—
H_{10}	10	4.00	4.16	4.11	—
N_2	28	10.53	—	—	10.47
O_3	48	18.05	—	—	—
	266	100.00			

Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes der Saure giebt mit Kupfersulfat einen grünen, mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag.

Schliesslich habe ich versucht, die Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäure und Azoximabkömmlinge derselben auf analogen Wegen darzustellen. Ich bin dabei von der bei 144° schmelzbaren *o*-Amido-

benzoësäure (Anthranilsäure) ausgegangen, welche ich nach den Angaben von Hübner und Petermann[1]) aus Indigo bereitet habe.

Diese wurde durch Auflösen in absolutem Alkohol und Sättigen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure ätherificirt und aus der Lösung durch Aether das chlowasserstoffsaure Salz des *o*-Amidobenzoësäureäthyläthers gefällt. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, bildet dieses ein weisses Salz, bei 150° schmelzendes Krystallpulver, welches im hohen Grade die Neigung hat, Salzsäure abzugeben. Es zeigt sich das z. B. schon bei dem Auflösen des Salzes in Wasser, wobei sich immer geringe Mengen des freien Aethyläthers in Form von Oeltröpfchen abscheiden.

Die Chlorbestimmung in dem obigen salzsauren Salze hat aus diesem Grunde einen etwas zu niedrigen Werth geliefert:

Ber. für $C_6H_4\cdot\overset{(1)}{N}H_2\cdot HCl\cdot\overset{(2)}{C}O_2\cdot C_2H_5$		Gefunden
Cl	17.61	15.89 pCt.

Der freie *o*-Amidobenzoësäureäthyläther wird aus der wässerigen Lösung seines salzsauren Salzes durch Natriumcarbonat in Form eines schweren Oeles abgeschieden, das ich nicht näher untersucht habe.

o-Cyanbenzoësäureäthyläther, $C_6H_4\cdot\overset{(1)}{C}N\cdot\overset{(2)}{C}O_2\cdot C_2H_5$.

Der *o*-Amidobenzoësäureäthyläther geht, der Sandmeyer'schen Reaction unterworfen, in *o*-Cyanbenzoësäureäthyläther über. Dieser krystallisirt in starken, bei 70° schmelzenden Nadeln, löst sich in viel siedendem Wasser, und leicht auch in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. — Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	68.56	68.19	—
H_9	9	5.15	5.35	—
N	14	8.00	—	8.10
O_2	32	18.29	—	—
	175	100.00		

Phtalimidoxim, $C_6H_4\langle\overset{(1)}{C}(=N\cdot OH)\,\overset{(2)}{C}O\rangle NH$.

Der *o*-Cyanbenzoësäureäthyläther wird von Hydroxylamin nur langsam angegriffen. Digerirt man in verdünnt alkoholischer Lösung ein Gemisch von 1 Mol. dieses Aethers, 1 Mol. salzsauren Hydroxyl-

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 142.

amins und ½ Mol. Natriumcarbonats mehrere Tage bei 80—100°, so wird der Aether angegriffen, und man erhält beim Abdampfen des Alkohols aus der Lösung eine Verbindung, welche, weil in Alkalilauge löslich, unschwer von *o*-Cyanbenzoësäureäthyläther zu trennen ist. Dieselbe löst sich in heissem, verdünntem Alkohol, sehr wenig in absolutem Alkohol und garnicht in Benzol und Ligroïn. Auch dieses Verhalten gestattet, die neue Verbindung von unverändertem *o*-Cyanbenzoësäureäthyläther zu trennen, welche von den genannten Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird. Zum Ausziehen des *o*-Cyanbenzoësäureäthyläthers aus der beim Eindampfen der Reactionsflüssigkeit erhaltenen Krystallmasse bedient man sich am besten eines Gemisches aus gleichen Theilen von Benzol und Ligroïn. Der neue Körper wird aus der Lösung in verdünnten Alkalien durch Salzsäure gefällt, von überschüssiger Salzsäure aber nicht wieder gelöst und unterscheidet sich dadurch von den Benzenylamidoximcarbonsäuren der Meta- und Parareihe und deren Aethyläthern.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse der beschriebenen Substanz lassen ersehen, dass dieselbe nicht der erwähnte Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäureäthyläther, sondern ein durch Abspaltung von Alkohol daraus entstandenes Umbildungsproduct ist, dem nur die oben angegebene Constitutionsformel zukommen kann und das ich daher als Phtalimidoxim bezeichnet habe.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	59.26	59.62	—
H_6	6	3.71	4.09	—
N_2	28	17.28	—	17.38
O_2	32	19.75	—	—
	162	100.00		

Das Phtalimidoxim krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 250° schmelzen.

Eine in organischen Verbindungen vorhandene Oximidgruppe, :N.OH, lässt sich leicht durch Sauerstoff ersetzen, wenn man die betreffende Substanz einige Zeit mit Eisenchlorid und Salzsäure kocht. Das Phtalimidoxim geht unter diesen Bedingungen in Phtalimid über, welches aus der salzsauren Lösung in langen, bei 230° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ich habe das erhaltene Phtalimid als solches durch einen genauen Vergleich mit auf anderem Wege hergestelltem Phtalimid, sowie durch die Stickstoffbestimmung charakterisirt:

Ber. für $C_8H_5NO_2$		Gefunden
N	9.52	9.83 pCt.

Ich habe wiederholt versucht, das Phtalimidoxim rückwärts durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalimid darzustellen, dabei aber in keinem Falle das Eintreten einer Reaction constatiren können.

Die neue Verbindung ist sehr beständig; ich habe mich bislang vergeblich bemüht, sie durch Kochen mit wässeriger und alkoholischer Kalilauge in die Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäure überzuführen, und da ich diese nicht erhalten, auch darauf verzichten müssen, Azoximabkömmlinge derselben darzustellen.

311. Otto Jacoby: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Capronitril.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Bislang sind nur die aliphatischen Amidoxime der drei unteren Kohlenstoffreihen bekannt[1]); Hr. Prof. Tiemann hat mich daher veranlasst, ein aliphatisches Amidoxim, welches einer höheren Kohlenstoffreihe angehört, darzustellen und eingehend zu untersuchen. Ich habe das Capramidoxim gewählt und dasselbe aus dem käuflichen bei 155° siedenden Capronitril, $(CH_3)_2 - CH - CH_2 - CH_2 - CN$, d. i. dem Nitril der Isobutylessigsäure, dargestellt.

Capramidoxim, $C_5H_{11} . C(:NOH)(.NH_2)$.

Man beschickt Selterwasserflaschen je mit 10 g Capronitril, 8 g salzsaurem Hydroxylamin, in wenig Alkohol gelöst, und 2.8 g in absolutem Alkohol gelöstem Natrium, setzt absoluten Alkohol hinzu, bis die Mischung homogen ist und digerirt 30 Stunden bei 100°. Die Bildung von Amidoxim erkennt man daran, dass ein Tropfen der digerirten Flüssigkeit mit Fehling'scher Lösung einen schmutzig grünen Niederschlag, bestehend aus einem Kupfersalz des Capramidoxims, giebt. Man filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und destillirt das Filtrat in vacuo solange, als noch Flüssigkeit übergeht. Der Rückstand besteht aus Chlornatrium und einem schweren, gelbrothen Oele, welches man in Aether aufnimmt. Trocknet man die ätherische Lösung durch Chlorcalcium, so hinterbleibt beim Verdunsten

[1]) Siehe E. Nordmann: Diese Berichte XVII, 2746.

des Aethers ein öliger, theilweise krystallinischer Rückstand, der im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure bald weiter erstarrt. Nachdem die anhaftenden, öligen Bestandtheile entweder durch Abpressen zwischen Fliesspapier oder durch Absaugen unter Zufügen von etwas Benzol entfernt worden sind, krystallisirt man den Rückstand aus Benzol um.

Die erhaltenen, fettigen, prächtig glänzenden, silberweissen Tafeln, die bei 58° schmelzen, sind das Capramidoxim. Dasselbe löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, wird von Kalilauge und Salzsäure leicht aufgenommen und fällt beim genauen Neutralisiren der einen oder anderen Lösung wieder aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_6	72	55.38	55.25	—
H_{14}	14	10.77	10.94	—
N_2	28	21.54	—	21.73
O	16	12.31	—	—
	130	100.00		

Ein beständiges Natriumsalz des Capramidoxims war nicht zu erhalten.

Das Capramidoximchlorhydrat wird auf folgendem Wege bereitet:

Man löst Capramidoxim in concentrirter Salzsäure, dampft die Lösung auf ein kleines Volum ein und lässt erkalten. Die auskrystallisirten, weissen Nadeln werden durch mehrmaliges Abpressen von anhängenden, fettigen Substanzen befreit und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmelzen bei 116°, sind in Wasser, Alkohol leicht, in heissem Aether schwer löslich und sehr hygroskopisch.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2O, HCl$	Gefunden
Cl	21.32	21.25 pCt.

Beim Einleiten trockenen Salzsäuregases in die absolut ätherische Lösung von Capramidoxim wird kein Capramidoximchlorhydrat gefällt.

Acetylcapramidoxim, $C_5H_{11}.C(:NOC_2H_3O)(.NH_2)$.

Capramidoxim löst sich leicht und unter Wärmeentwickelung in der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid. Nachdem die erste Reaction vorübergegangen ist, erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, lässt erkalten und nimmt das Reactionsproduct in Aether auf. Dieser hinterlässt beim Verdunsten undeutliche, warzenförmige Krystalle, welche durch Auflösen in Benzol und Fällen der Benzollösung mit Ligroïn gereinigt werden.

Die Verbindung wird dadurch in äusserst feinen, seideglänzenden, sich fettig anfühlenden, weissen Schuppen erhalten, die bei 87° schmelzen, in Aether, sowie Alkohol leicht und in Wasser fast unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	55.81	55.99	—
H_{16}	16	9.30	9.66	—
N_2	28	16.28	—	16.41
O_2	32	18.61	—	—
	172	100.00		

Acetylcapramidoxim löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, ist dagegen unlöslich in Natronlauge.

Benzoylcapramidoxim, $C_5H_{11}C(:NOCOC_6H_5)(.NH_2)$,

bildet sich, wenn man Benzoylchlorid nach und nach zu Capramidoxim tropfen lässt und die Reaction schliesslich durch gelindes Erwärmen unterstützt. Das erstarrte Reactionsproduct wird zerkleinert, mit Wasser digerirt, um das unangegriffene Benzoylchlorid in Benzoësäure umzuwandeln, behufs Entfernung der gebildeten Benzoësäure mit verdünnter Alkalilauge ausgezogen und in Alkohol gelöst. Wasser fällt aus dieser Lösung das Benzoylcapramidoxim in verfilzten, weissen Nadeln, welche bei 105—106° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol löslich und in Wasser unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{13}	156	66.67	67.25	66.65	—
H_{18}	18	7.69	7.79	7.91	—
N_2	28	11.97	—	—	11.97
O_2	32	13.67	—	—	—
	234	100.00			

Das Benzoylcapramidoxim wird von Salzsäure leicht, von Alkalilauge nicht aufgenommen.

Capramidoximäthyläther, $C_5H_{11}C(:NOC_2H_5)(.NH_2)$.

Man digerirt Capramidoxim, in absolutem Alkohol gelöst, mit den berechneten Mengen Jodäthyls und in absolutem Alkohol gelösten Natriums ungefähr 1½ Stunde am Rückflusskühler, filtrirt alsdann vom ausgeschiedenen Jodnatrium, dampft das Filtrat bis zur Syrupconsistenz ein, schüttelt den Rückstand mit Wasser, Aether und einigen Tropfen Natronlauge, hebt die Aetherschicht ab und verdunstet den

Aether. Es bleibt ein gelblich-weisses Oel zurück, das unter der Luftpumpe über Schwefelsäure erst nach sehr langer Zeit eisblumenförmig erstarrt, starken Geruch nach Citronat zeigt und sich aus keinem Lösungsmittel gut umkrystallisiren lässt. Die fettigen Krystalle, welche durch starkes Abpressen analysenrein werden, bestehen aus langen, bei 35° schmelzenden, äusserst hygroskopischen Nadeln. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aber schwer in Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	60.76	60.40	—
H_{18}	18	11.39	11.49	—
N_2	28	17.72	—	18.14
O	16	10.13	—	—
	158	100.00		

Ein salzsaures Salz des Aethyläthers darzustellen, gelang nicht. Beim Einleiten trocknen Salzsäuregases in die absolut ätherische Lösung des Aethyläthers entstand kein Niederschlag, beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein nicht erstarrendes Oel; auch das directe Abdampfen des Aethyläthers mit Salzsäure führte zu keinem Resultat.

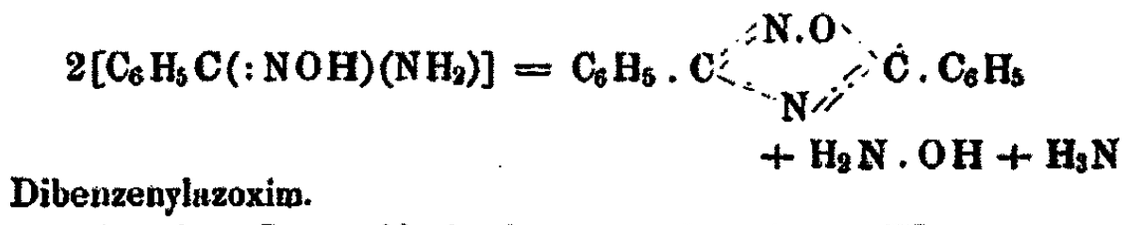
Capronylcapramidoxim, $C_5H_{11}C(:NOCOC_5H_{11})(.NH_2)$.

In der Absicht, die Amidgruppe des Capramidoxims durch den Anilinrest NHC_6H_5 zu ersetzen, wurde 1 Mol. Capramidoxim mit 1 Mol. Anilin am Rückflusskühler vier Stunden gekocht. Nach und nach trat eine starke Ammoniakentwicklung ein; gleichzeitig wurde das Gemisch braun und dickflüssig. Die Reaction ist beendigt, sobald die Flüssigkeit Syrupconsistenz angenommen hat.

Beim Erkalten bilden sich dann verfilzte Nadeln, welche indessen durch Umkrystallisiren von dem anhaftenden Anilin nicht zu trennen sind. Wenn man das Reactionsproduct mit Benzol behandelt, von ungelösten Zersetzungsproducten abfiltrirt und das Filtrat mit Ligroïn fällt, so wird ein schwarzbrauner, glänzender Niederschlag erhalten, welcher nach dem Trocknen bei vorsichtiger Sublimation eine bei 115° schmelzende Verbindung in federleichten, weissen, silberglänzenden Flittern liefert. Der neue Körper löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Er ist nicht das gesuchte Capranilidoxim, denn es ist daraus Anilin auf keine Weise wieder abzuspalten. Er zeigt deutlich basische Eigenschaften, löst sich daher leicht in Salzsäure, wird aber von kalter Alkalilauge nicht angegriffen.

Erhitzt man ihn mit Kalilauge, so geht er unter Ammoniakentwickelung in Lösung und in der alkalischen Lösung befindet sich Capronsäure.

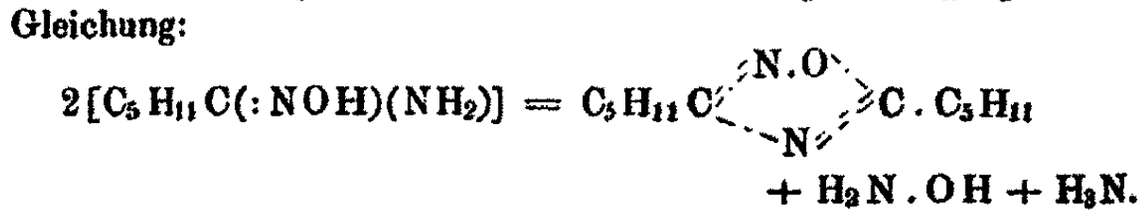
Nun ist beobachtet worden, das manche Amidoxime unter den verschiedensten Bedingungen in Azoxime übergehen, indem aus zwei Molekülen des betreffenden Amidoxims ein Molekül Hydroxylamin und ein Molekül Ammoniak sich abspalten. Aus dem Benzenylamidoxim ensteht auf diese Weise nach der Gleichung:



$$2[C_6H_5C(:NOH)(NH_2)] = C_6H_5 . C\langle\!\!\begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix}\!\!\rangle C . C_6H_5 + H_2N . OH + H_3N$$

Dibenzenylazoxim.

Aus dem Capramidoxim konnte auf analogem Wege gemäss der Gleichung:



$$2[C_5H_{11}C(:NOH)(NH_2)] = C_5H_{11}C\langle\!\!\begin{matrix} N.O \\ N \end{matrix}\!\!\rangle C . C_5H_{11} + H_2N . OH + H_3N.$$

Dicaprenylazoxim sich bilden. Mit dieser Interpretation des Zersetzungsprocesses stehen allerdings im vorliegenden Falle die Eigenschaften des Reactionsproductes nicht im Einklang, welches sich nicht indifferent, wie ein Azoxim, sondern wie eine schwache Base verhält, auch nicht sehr beständig, wie ein Azoxim, sondern leicht zersetzlich ist. Die Elementaranalyse der beschriebenen bei 115° schmelzenden Verbindung hat Werthe geliefert, welche nicht auf Dicaprenylazoxim, sondern auf Capronylcapramidoxim, $C_5H_{11}C(:NOCO . C_5H_{11})(.NH_2)$, *stimmen.*

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{12}	144	63.16	62.86	63.00	—
H_{24}	24	10.53	11.21	11.34	—
N_2	28	12.28	—	—	12.09
O_2	32	14.03	—	—	—
	228	100.00.			

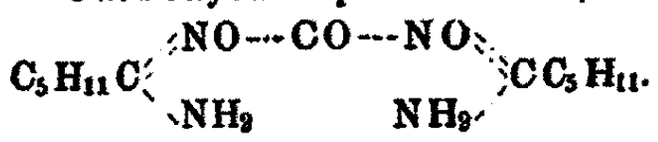
Es ist leicht ersichtlich, dass bei dem soeben erläuterten Zersetzungsprocess aus dem Capramidoxim Capronylcapramidoxim an Stelle von Dicaprenylazoxim entstehen kann, wenn Wasser sich an der Reaction betheiligt. Ein solcher Verlauf des Zersetzungsprocesses ist um so wahrscheinlicher, als es auch auf anderen Wegen durchaus nicht gelingt, das Capramidoxim in ein Azoxim überzuführen.

Die mitgetheilten analytischen Werthe, das chemische Verhalten der beschriebenen Substanz, sowie die Zersetzungsproducte, welche

sie beim Kochen mit Alkalilauge liefert, lassen ersehen, dass dieselbe in der That Capronylcapramidoxim ist.

Auffallend ist, dass der Stickstoffgehalt des Capronylcapramidoxims sich durch die Natriumschmelze nur schwierig qualitativ nachweisen lässt. Ich habe diese Probe wiederholt angestellt, ohne nennenswerthe Mengen von Berliner Blau zu erhalten.

Carbonyldicapramidoxim,



Zu einer Auflösung von Capramidoxim in Benzol fügt man so lange eine circa 20proc. Auflösung von Phosgengas in Benzol, als noch ein Niederschlag entsteht. Bei dem Abfiltriren des Benzols bleibt eine zähe, gummiartige Masse auf dem Filter, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und aus einem Gemisch von Carbonyldicapramidoxim und Capramidoximchlorhydrat besteht. Zur Trennung beider Verbindungen von einander, behandelt man die Masse mit lauwarmem Wasser, welches das salzsaure Capramidoxim aufnimmt und das Carbonyldicapramidoxim zurücklässt. Behufs Reinigung löst man das letztere in Alkohol und fällt mit Wasser. Die neue Verbindung scheidet sich dabei in seideglänzenden, verfilzten, bei 114° schmelzenden Nadeln aus. Sie löst sich leicht in starkem Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether und garnicht in Wasser sowie Benzol.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{13}	156	54.55	54.27	—
H_{26}	26	9.09	9.29	—
N_4	56	19.58	—	19.60
O_3	48	16.78	—	—
	286	100.00		

Das Carbonyldicapramidoxim löst sich leicht in Salzsäure und nicht in kalter Kalilauge. Von heisser Alkalilauge wird die Substanz in Capramidoxim und Kohlensäure zerlegt.

Capramidoximchloral,

$C_5H_{11}.C(:NOH)(.NH_2), CCl_3.COH.$

Das Capramidoxim verbindet sich mit gleicher Leichtigkeit wie das Benzenylamidoxim[1]) mit Chloral zu einer losen Doppelverbindung. Man stellt dieselbe dar, indem man in einem mit Luftkühlrohr ver-

[1]) Siehe die Mittheilung von E. Falck in demselben Hefte dieser Berichte.

sehenen Kolben Capramidoxim längere Zeit mit einer überschüssigen Menge Chloral erhitzt. Nachdem sich alles Amidoxim gelöst hat, versetzt man die Flüssigkeit mit viel Wasser, wodurch das nicht in Reaction getretene Chloral in Chloralhydrat verwandelt und gelöst wird, während der neu gebildete Körper sich abscheidet. Hat man genügend lange erhitzt, so fallen sofort schöne, weisse Krystalle, im anderen Falle erhält man zunächst eine schleimige Masse, welche nach einiger Zeit erst erstarrt. Die Verbindung wird zweckmässig durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt. Man erhält sie so in perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 130° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_8	96	34.60	34.72	—	—
H_{15}	15	5.41	5.72	—	—
N_2	28	10.09	—	9.97	—
Cl_3	106.5	38.37	—	—	38.12
O_2	32	11.53	—	—	—
	277.5	100.00			

Das Capramidoximchloral ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, ebenso in heissem Wasser und siedendem Benzol, aus welchen Lösungsmitteln es beim Erkalten krystallisirt. Durch Ligroïn wird Capramidoximchloral aus Lösungen in Benzol gefällt.

Das Capramidoxim zeigt, wie schon bemerkt, keine Neigung zur Azoximcondensation. Ich habe die Darstellung des Caprenylazoximäthenyls $C_5H_{11}C\begin{smallmatrix}N.O\\ \diagup\quad\diagdown\\ N\end{smallmatrix}C.CH_3$ durch Einwirkung sowohl von Acetylchlorid als auch von Essigsäureanhydrid auf Capramidoxim versucht, ohne das gewünschte Resultat zu erhalten. Ebenso erfolglos blieben die Versuche zur Bereitung des Caprenylazoximbenzenyls $C_5H_{11}C\begin{smallmatrix}N.O\\ \diagup\quad\diagdown\\ N\end{smallmatrix}C_6H_5$ aus Capramidoxim und Benzoylchlorid. Auch der von P. Knudsen[1]) eingeschlagene Weg zur Gewinnung von Azoximen, d. h. Destillation der Acetyl- und Benzoylabkömmlinge der Amidoxime in einem Strom von Wasserdämpfen führte nicht zum Ziel.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1070.

312. Heinrich Wolff: Ueber Phenylallenylamidoxim.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXIV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Die Amidoxime, welche der Acrylsäure und Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) entsprechen, sind zur Zeit noch unbekannt. Ich habe es übernommen, die letztere Verbindung darzustellen und weiter zu erforschen. Ich bin bei meiner Untersuchung von dem Zimmtsäurenitril ausgegangen.

Zur Darstellung des Zimmtsäurenitrils wurde nach der von G. Krüss [1]) angegebenen Methode verfahren. Dasselbe vereinigt sich mit Hydroxylamin zu einem Amidoxim von der Formel:

$$C_6H_5.CH:CH.C(:NOH)(.NH_2).$$

Das Phenylallenylamidoxim ist ein neutral reagirender Körper von beträchtlicher Beständigkeit. Zur Darstellung desselben werden äquivalente Mengen des Zimmtsäurenitrils, Hydroxylamins und Natriumcarbonats in wässerig-alkoholischer Lösung in Verschlussflaschen mehrere Tage bei 60—70° digerirt. Das Reactionsproduct wird im Vacuumapparat vom Alkohol befreit, alsdann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Hierdurch geht der grösste Teil des unangegriffenen Nitrils in den Aether, während das Chlorhydrat des Amidoxims in der wässerigen Lösung bleibt. Nachdem der Aether abgehoben, wird die wässerige Lösung wiederum im Vacuumapparat von Aether befreit und mit Natriumcarbonat neutralisirt. Das hierdurch abgeschiedene Phenylallenylamidoxim wird in soviel Alkalilauge, als zur Lösung erforderlich, gelöst, von dem Ungelösten abfiltrirt und durch Einleiten von Kohlensäuregas wieder gefällt. Hierauf wird die immer noch röthlich gefärbte Substanz in stark verdünntem Alkohol gelöst und die Lösung mit Thierkohle entfärbt. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt der Körper in gewünschter Reinheit aus. Auch durch Auflösen in Benzol und Fällen der Benzollösung mit Ligroin ist eine Reinigung des Körpers zu erzielen. Die Ausbeute beträgt circa 25 pCt. vom Gewicht des angewandten Benzonitrils. Das Phenylallenylamidoxim krystallisirt aus wässerigem Alkohol in stäbchenförmigen, abgeschrägten Prismen. Es löst sich in heissem Wasser, schwer aber doch immerhin merklich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und schwer in Ligroin. Es bildet mit Säuren und Alkalien Salze und giebt mit Fehling'scher Lösung einen schmutzig grünen Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°.

[1]) Diese Berichte XVII, 1766.

Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_9	108	66.67	66.62	66.56	66.49	—
H_{10}	10	6.17	6.37	66.67	6.43	—
N_2	28	17.28	—	—	—	17.44
O	16	9.88	—	—	—	—
	162	100.00				

Durch langes Kochen mit Wasser wird die Substanz zersetzt.

Das salzsaure Salz, $C_9H_{10}N_2O.HCl$, aus einer Lösung des Amidoxim in absolutem Aether mit gasförmiger Salzsäure gefällt, ergab an Chlor:

	Theorie	Versuch
Cl	17.80	17.71 pCt.

Bei vorsichtigem Eindampfen seiner wässerigen Lösung scheidet es sich in concentrisch gruppirten, flachen Prismen ab. Es schmilzt bei 155° unter Zersetzung.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2PtCl_4$, krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Es ist in Alkohol löslich. Die Analyse ergab an Platin:

	Theorie	Versuch
Pt	26.68	26.42 pCt.

Benzoylphenylallenylamidoxim, $C_6H_5.CH:CH.C(:NOCO.C_6H_5)(.NH_2)$.

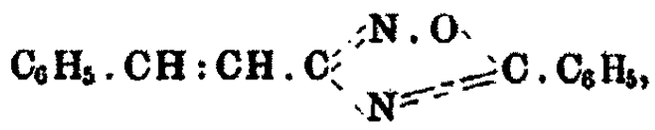
Zur Darstellung desselben löst man das Amidoxim in absolutem Aether und lässt die äquivalente Menge des gleichfalls mit Aether verdünnten Benzoylchlorids tropfenweise hinzufliessen. Den sich zusammenballenden weissen Niederschlag zerreibt man mit einem Glasstab und extrahirt nach Beendigung der Reaction mehrmals mit Aether. Alsdann bringt man ihn auf ein Filter, wäscht mit Wasser aus und entfernt das anhaftende Benzoylchlorid, bezw. die daraus entstandene Benzoësäure durch verdünntes Ammoniak. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen, die bei 160° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch I.	II.
C_{16}	192	72.18	72.00	—
H_{14}	14	5.26	5.45	—
N_2	28	10.53	—	10.74
O_2	32	12.03	—	—
	266	100.00		

Das Benzoylphenylallenylamidoxim löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Aether, gar nicht in kaltem Wasser. Es löst sich nicht in Alkalilauge, auch in Säuren so gut wie gar nicht und zeigt also ein sehr indifferentes Verhalten.

Beim Kochen mit Wasser geht dieser Körper sofort mit grosser Leichtigkeit unter Wasserabspaltung in ein Azoxim über:

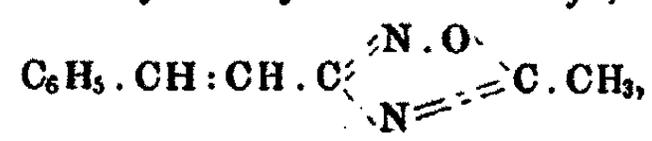
Phenylallenylazoximbenzenyl,



bildet sich auch unter Wasserabspaltung, wenn man das benzoylirte Phenylallenylamidoxim etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Es löst sich weder in Säuren noch in Alkalien. Sein Schmelzpunkt liegt bei 102°. Es krystallisirt aus mässig verdünntem Alkohol in äusserst feinen, weissen Nadeln und ist gar nicht löslich in kaltem Wasser, wenig in heissem, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, äusserst leicht löslich in Benzol. Mit Wasserdämpfen ist das Azoxim nur schwer flüchtig. Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	77.42	77.34	—
H_{12}	12	4.84	5.11	—
N_2	28	11.29	—	11.47
O	16	6.45	—	—
	248	100.00		

Phenylallenylazoximäthenyl,



entsteht, wenn man ein Gemisch aus äquivalenten Mengen von Essigsäureanhydrid und Phenylallenylamidoxim kurze Zeit erwärmt. Die Operation wird zweckmässig in einem Schälchen ausgeführt, das man mit einem Uhrglase bedeckt. Die an dem Uhrglase sich niederschlagenden Wassertröpfchen zeigen den Verlauf der Reaction an. Das Reactionsproduct behandelt man mit Säure und Alkali, entfärbt die alkoholische Lösung desselben, wenn nöthig, mit Thierkohle oder treibt es mit Wasserdämpfen über. Das Phenylallenylazoximäthenyl ist etwas löslich in Säuren und lässt sich aus Essigsäure umkrystallisiren. Im Uebrigen entsprechen die Löslichkeitsverhältnisse desselben denen des Phenylallenylazoximbenzenyls. Das Phenylallenylazoximäthenyl

schmilzt bei 78° und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Der Dampf riecht angenehm aprikosenartig. Die Analyse ergab:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	70.97	70.91	—
H_{10}	10	5.38	5.40	—
N_2	28	15.05	—	15.18
O	16	8.60	—	—
	186	100.00		

Phenylallenylamidoximmethyläther, $C_6H_5.CH:CH.C(:NOCH_3)(.NH_2)$.

Digerirt man das Natriumsalz des Amidoxims mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung etwa 5 Stunden am Rückflusskühler, so bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols der obengenannte Körper zurück. Man löst das Reactionsproduct in verdünnter Salzsäure und fällt wiederholt mit überschüssigem Alkali. Der Aether lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und fällt auch bei vorsichtigem Neutralisiren seiner Lösung in Salzsäure sehr schön krystallinisch aus. Die Krystallform ist der des Amidoxims analog. Er schmilzt bei 98° und ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, nahezu unlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und zeigt nur basische Eigenschaften. Beim Eindampfen seiner Lösungen erleidet man nicht unerhebliche Verluste, weil er leicht flüchtig mit Wasserdämpfen ist. Die Analyse ergab:

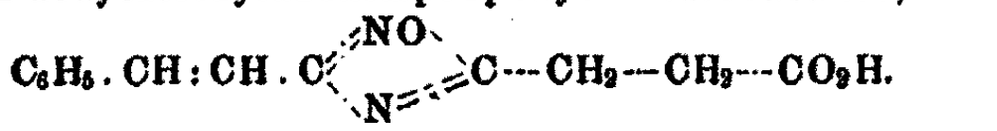
		Theorie	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{10}	120	68.18	67.53	68.04	—
H_{12}	12	6.82	7.39	7.04	—
N_2	28	15.91	—	—	15.96
O	16	9.09	—	—	—
	176	100.00			

Phenylallenylamidoximäthyläther, $C_6H_5CH:CH.C(:NOC_2H_5)(.NH_2)$,

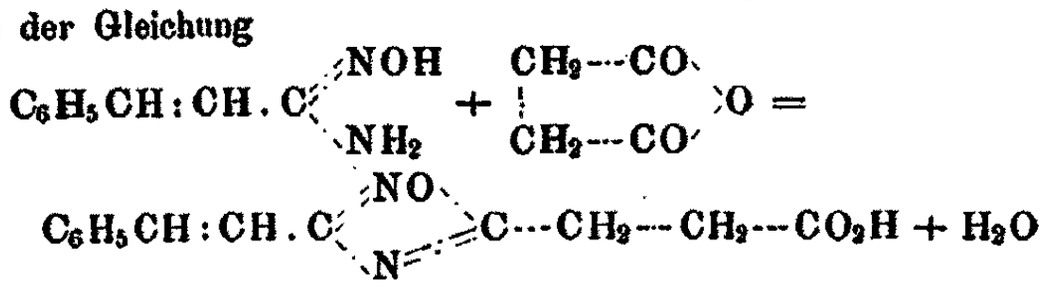
wird in analoger Weise erhalten. Die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse desselben stimmen mit denen des Methyläthers überein. Der Aethyläther schmilzt bei 83°. Die Analyse ergab:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	69.47	69.35	—
H_{14}	14	7.37	7.61	—
N_2	28	14.74	—	14.61
O	16	8.42	—	—
	190	100.00		

Phenylallenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



Diese Säure entsteht, wenn man äquivalente Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Phenylallenylamidoxim zusammenschmilzt. Die Reaction geht unter Aufschäumen und Wasserabspaltung von selbst zu Ende. Die erkaltete Masse nimmt man in verdünnter Natronlauge auf, filtrirt vom Ungelösten ab, verdünnt mit Wasser und fällt mit Salzsäure. Die Substanz fällt krystallinisch aus. Man löst dieselbe in verdünntem Alkohol und entfärbt die Lösung mit Thierkohle. Aus dem heissen Filtrat krystallisirt die neue Säure beim Erkalten in glänzend weissen, langen Prismen. Sie ist eine bedeutend schwächere Säure, als die von dem Benzenylamidoxim derivirende, analog zusammengesetzte Säure. Sie treibt zwar Kohlensäure aus Natriumcarbonat aus, beim Kochen mit Calciumcarbonat geht aber so gut wie nichts in Lösung. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether, Benzol und heissem Wasser, schwer in Ligroïn. Der Schmelzpunkt liegt bei 114°. Sie ist sehr beständig, was sich leicht erklärt, wenn man berücksichtigt, dass sie offenbar nach der Gleichung



entstanden ist und somit den beständigen Azoximkern enthält. Die Analyse ergab:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{13}	156	63.93	63.72	—
H_{12}	12	4.92	5.17	—
N_2	28	11.48	—	11.85
O_3	48	19.67	—	—
	244	100.00		

Die Salze, welche die Säure mit Alkalien und Ammoniak bildet, sind leicht löslich in Wasser.

Das Silbersalz wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes als weisses Pulver gefällt. Es ist in heissem Wasser etwas löslich, erleidet dabei aber eine partielle Zersetzung.

Die Silberbestimmung ergab:

Ber. für $C_{13}H_{11}N_2O_3Ag$		Gefunden
Ag	30.77	30.27 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

313. Ernst Bornemann: Einwirkung von Hydroxylamin auf Zimmtaldehydcyanhydrin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Das Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) lässt sich ohne Schwierigkeit in ein Amidoxim umwandeln [1]). Ich habe es übernommen, zu prüfen, ob das Zimmtaldehydcyanhydrin das gleiche Verhalten zeigt.

Diese Verbindung ist leicht nach der von G. Peine [2]) gegebenen Vorschrift zu erhalten.

Zu einer alkoholischen Auflösung derselben fügte ich die äquivalente Menge salzsauren Hydroxylamins und die zur Bindung der Salzsäure erforderliche Menge einer Lösung von Natriumcarbonat. Diese Mischung wurde in Verschlussflaschen ungefähr 12 Stunden bei verschiedenen Temperaturen, zwischen 7—50° C. digerirt. In den bei 30—50° C. digerirten Flaschen wurde beim Oeffnen starker Blausäuregeruch wahrgenommen. Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt war, wurde das ausgeschiedene Oel, welches in der Kälte alsbald erstarrte, in Alkalilauge aufgenommen, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Kohlensäure gesättigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der dabei sich ausscheidenden Krystallmasse aus heissem Benzol erhält man einen bei 134—136° schmelzenden Körper. Durch die Elementaranalyse erwies sich derselbe als

Zimmtaldoxim, $C_6H_5CH:CH.CH:NOH$, (Phenylacrylaldoxim).

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_9	108	73.46	72.99	—	pCt.
H_9	9	6.12	6.29	—	»
N	14	9.52	—	9.84	»
O	16	10.90	—	—	»
	147	100.00			

Dasselbe krystallisirt aus heissem Benzol und heissem Wasser beim Erkalten in äusserst feinen, seideglänzenden Nadeln, welche in Aether, Chloroform, Alkohol, Alkalilauge und Säuren leicht löslich, in kaltem Wasser und Ligroïn nahezu unlöslich sind, Beim Erwärmen mit Säuren tritt Zersetzung ein. In der Wärme wird Fehling'sche

---

[1]) F. Tiemann, Diese Berichte XVII, 126 und Fr. Gross, Diese Berichte XVIII, 1074 und XVIII, 2477.

[2]) G. Peine, Diese Berichte XVII, 2109.

Lösung von einer Auflösung des Zimmtaldoxims in Alkalilauge reducirt; beim Kochen der Mischung spaltet sich Zimmtaldehyd ab.

Benzoylzimmtaldoxim, $C_6H_5CH:CH.CH(:NO.COC_6H_5)$, (Benzoylphenylacrylaldoxim).

Dasselbe bildet sich durch Auflösen von Zimmtaldoxim in der äquivalenten Menge von Benzoylchlorid, ein Ueberschuss des letzteren ist jedoch nicht nachtheilig. Das sich stark erwärmende Gemisch muss gekühlt werden, widrigenfalls das Aldoxim zerstört wird. Die nach dem Erkalten erhaltene glasige Masse wird fein zerrieben, mit Kalilauge gewaschen und in mässig verdünntem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich gut ausgebildete, weisse Nadeln aus, die bei 123—125° C. schmelzen, in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich, in Ligroïn und Wasser, kaltem sowie heissem, unlöslich sind.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{16}	192	76.49	75.16	—	pCt.
H_{13}	13	5.17	5.21	—	»
N	14	5.57	—	6.04	»
O_2	32	12.77	—	—	»
	251	100.00			

Von einer weiteren Untersuchung des Phenylacrylaldoxims wurde Abstand genommen.

Phenylvinyloxäthenylamidoxim, $C_6H_5CH:CH.CH(OH).C(:NOH)(.NH_2)$.

Das Zimmtaldehydcyanhydrin spaltet sich beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung äusserst leicht in Zimmtaldehyd und Blausäure; das ist der Grund, weshalb bei dem soeben beschriebenen Versuche Zimmtaldoxim an Stelle des erwarteten Amidoxims erhalten wird. Die Bildung des letzteren ist demnach nur dann wahrscheinlich, wenn bereits bei niederer Temperatur eine Einwirkung des Hydroxylamins auf Zimmtaldehydcyanhydrin stattfindet.

Beim Oeffnen der bei 7° digerirten Flaschen war ebenfalls Blausäuregeruch deutlich wahrnehmbar. Es zeigte sich jedoch bald, dass in diesem Falle neben Zimmtaldoxim auch das von dem Zimmtaldehydcyanhydrin sich ableitende Amidoxim entstanden war. Die Trennung beider Körper von einander ist unschwer zu bewerkstelligen. Zur Isolirung der entstandenen Producte liess ich den Alkohol an einem mässig warmen Ort verdunsten. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde abfiltrirt, getrocknet und mit Aether behandelt, wobei nur das entstandene Aldoxim, bei weitem über 50 pCt. des Reactionsproductes,

in Lösung ging, während der grössere Theil des Amidoxims ungelöst zurückblieb. Durch Verdunsten des Aethers aus der ätherischen Lösung und nochmaliges Behandeln des Rückstandes mit kleinen Mengen Aethers können weitere Mengen des Amidoxims isolirt werden. Um dasselbe krystallisirt zu erhalten, wird es in Alkohol gelöst und die kalte Lösung mit Wasser ersetzt. Nach einiger Zeit schiesst das Phenylvinyloxäthenylamidoxim in kleinen, weissen, schweren Blättchen resp. in dicken, harten Nadeln an, welche sich bei 136° zu zersetzen anfangen und bei 141° C. zu einer schwarzen, öligen Masse zerfliessen. Beim Eindampfen der wässerigen resp. der salzsauren Lösung des Amidoxims tritt Zersetzung ein. Im Uebrigen zeigt die neue Verbindung die bekannten Amidoximreactionen.

Elementaranalysen:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{10}	120	62.50	62.12	—	pCt.
H_{12}	12	6.25	6.45	—	»
N_2	28	14.58	—	14.75	»
O_2	32	16.67	—	—	»
	192	100.00			

314. Otto Jacoby: Ueber Abkömmlinge des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXVI; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.]

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril), $C_6H_5CH.OH.CN$, bildet sich Phenyloxäthenylamidoxim[1]), $C_6H_5.CH.OH.C(:NOH)(.NH_2)$. Herr Prof. Tiemann hat mich veranlasst, zu prüfen, ob die Cyanhydrine der Ketone und Diketone sich ebenso verhalten. Ich habe als Ausgangsmaterialien für diese Untersuchung Acetophenon, Zimmtsäuremethylketon (Benzylidenaceton) und Benzil gewählt. Es ist mir nicht gelungen von diesen Körpern aus zu Amidoximen zu gelangen; ich habe

[1]) F. Tiemann, Diese Berichte XVII, 126, und Fr. Gross, ibid. XVIII, 1074.

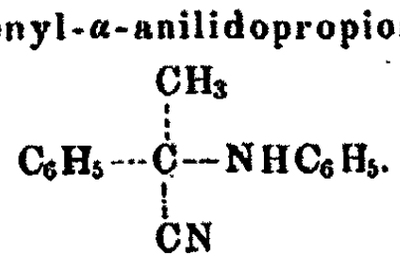
aber bei dieser Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, welche ich nicht unterlassen will, zu registriren.

Das Acetophenoncyanhydrin ist im reinen Zustande noch nicht erhalten worden; es entsteht jedoch in mehr oder weniger grosser Menge,[1]) wenn man Acetophenon mit überschüssiger nascenter Blausäure behandelt. Ich liess auf die ätherische Lösung von Acetophenon doppelt so viel Blausäure, aus Cyankalium und rauchender Salzsäure entwickelt, wirken, als einem Molekül entspricht, trennte die Aetherschicht ab und verwandte das bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Gemisch von Acetophenon und Acetophenoncyanhydrin.

Dasselbe wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge krystallisirter Soda bei verschiedenen Temperaturen digerirt. In keinem Falle entstand jedoch ein Amidoxim, sondern stets nur das von A. Janny[2]) dargestellte Phenylmethylketoxim, $C_6H_5C(:NOH).CH_3$.

Um nun die Beständigkeit und Reactionsfähigkeit des Acetophenoncyanhydrins näher zu prüfen, liess ich darauf Anilin wirken, welches, wie Tiemann[3]) wiederholt dargethan, mit grosser Leichtigkeit mit den Cyanhydrinen von Aldehyden und Ketonen Anilidonitrile unter Wasseraustritt bildet.

α-Phenyl-*α*-anilidopropionitril,



Digerirt man die ätherische Lösung des Gemisches aus Acetophenon und Acetophenoncyanhydrin in einer verschlossenen Selterwasserflasche mehrere Stunden bei 40—50° mit so viel Anilin, als etwa der Umwandlung von zwei Dritteln des zum Versuch angewandten Acetophenons in Acetophenoncyanhydrin entspricht, so krystallisiren beim Erkalten der Flüssigkeit prachtvolle, grosse Prismen, die beim Absaugen der Mutterlauge sich röthen, aber nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein weiss bleiben, den Schmelzpunkt 152° zeigen, in Wasser gar nicht, in kaltem und heissem Alkohol, Benzol und Ligroïn schwer und in Aether leicht löslich sind.

---

[1]) Spiegel, Diese Berichte XIV, 235; Tiemann und Köhler, ibid. XIV, 1980.

[2]) Diese Berichte XV, 2781.

[3]) Diese Berichte XV, 2028, 2034, 2039.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	81.08	80.97	—
H_{14}	14	6.31	6.48	—
N_2	28	12.61	—	12.65
	222	100.00		

Aus der stark nach Blausäure riechenden Mutterlauge kann durch Verdunsten des Aethers eine weitere Menge des α-Phenyl-α-anilidopropionitrils gewonnen werden. Die Anilidonitrilbildung geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, jedoch bedeutend langsamer, als bei 40—50°.

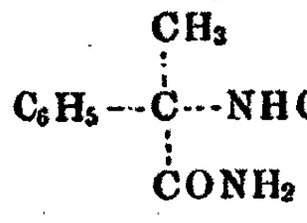
Das α-Phenyl-α-anilidopropionitril liefert, wenn man es in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin digerirt, auffallenderweise nicht das entsprechende Amidoxim, sondern spaltet unter diesen Bedingungen Blausäure und Anilin ab und geht in das bereits erwähnte, von Janny zuerst dargestellte Phenylmethylketoxim $C_6H_5 . C(:NOH) . CH_3$ über, welches in weissen, seideglänzenden, bei 58—59° schmelzenden Nadeln erhalten wurde.

Auch durch die Elementaranalyse habe ich die Identität des von mir auf letzterem Wege erhaltenen Körpers mit dem Phenylmethylacetoxim festgestellt.

	Berechnet für $C_6H_5 . C(:NOH) . CH_3$	Gefunden
C	71.11	70.74 pCt.
H	6.67	6.95 »
N	10.46	10.46 »

Der soeben erwähnte leichte Zerfall des α-Phenyl-α-anilidopropionitrils hat mich veranlasst zu prüfen, ob sich andere Umwandlungen desselben besser bewerkstelligen lassen.

α-Phenyl-α-anilidopropionsäureamid,



Die Cyangruppe des α-Phenyl-α-anilidopropionitrils lässt sich, wenn auch nur schwierig, in die Gruppe $CO . NH_2$ überführen. Man schüttelt zu dem Ende das fein gepulverte Anilidonitril in einer Stöpselflasche mit concentrirter, reiner Schwefelsäure, bis es sich voll-

ständig gelöst hat, stellt dann die geöffnete Flasche mehrere Stunden in ein Wasserbad, giesst, nachdem man sich von der vollendeten Verseifung dadurch überzeugt, dass eine Probe der Lösung, in Wasser gegossen, einen Niederschlag nicht mehr hervorbringt, die ganze Lösung in gekühltes Wasser, neutralisirt mit Ammoniak und sammelt die gefällte gelbbraune, klebrige und knetbare Masse auf einem Filter. Aus der alkoholischen Lösung derselben scheidet sich das gebildete Amid nach längerer Zeit in Gestalt weisser Krystalldrusen ab.

Der Körper schmilzt bei 119°, ist in Wasser unlöslich, jedoch löslich in Alkohol, Aether, Benzol und schwierig ganz rein zu erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	75.00	74.57	—
H_{16}	16	6.66	7.03	—
N_2	28	11.67	—	11.54
O	16	6.67	—	—
	240	100.00		

Es ist mir noch nicht gelungen das soeben beschriebene Amid in glatter Weise in die entsprechende Säure überzuführen; ich habe daher versucht zu der betreffenden Säure zu gelangen, indem ich ausgehend von dem α-Phenyl-α-anilidopropionitril die Cyangruppe desselben zunächst in die Gruppe $CO_2C_2H_5$ überführte.

Bildung von s-Triphenylbenzol $C_6H_3(C_6H_5)_3$ aus α-Phenyl-α-anilidopropionitril.

Als ich zu dem soeben bezeichneten Zweck eine Auflösung von α-Phenyl-α-anilidopropionitril in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas sättigte, konnte ich eine reichliche Abscheidung von Salmiak constatiren. Die davon abfiltrirte Lösung enthält unverändertes Ausgangsmaterial, salzsaures Anilin, etwas Salmiak und eine stickstofffreie Substanz, welche unlöslich in Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol ist und daher von den vorher aufgezählten Verbindungen unschwer getrennt werden kann.

Der stickstofffreie Körper krystallisirt aus siedendem Alkohol beim Erkalten in weissen, bei 170° schmelzenden Nadeln und hat sich als identisch mit dem von Berthold und Engler[1]) aus dem Acetophenon dargestellten s-Triphenylbenzol, $C_{24}H_{18}$, erwiesen.

[1]) Diese Berichte VII, 1123.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{24}H_{18}$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	94.12	93.66	93.98 pCt.
H	5.88	6.04	6.09 »

Das α-Phenyl-α-anilidopropionitril wird daher in alkoholischer Lösung durch Salzsäuregas ähnlich leicht wie durch Hydroxylamin zersetzt. Im ersteren Falle entsteht unzweifelhaft zunächst Phenylacetylen, das sich alsbald zu symmetrischem Triphenylbenzol condensirt.

Zimmtsäuremethylketoxim,

$$C_6H_5\cdots CH{=}CH\cdots C(:NOH).CH_3.$$

Es ist mir nicht gelungen, eine einigermaassen beständige Verbindung des Zimmtsäuremethylketons mit Blausäure zu erhalten. Alle Versuche durch Digestion einer mit Blausäure gesättigten alkoholischen Lösung des Zimmtsäuremethylketons mit Hydroxylamin ein Amidoxim zu gewinnen, sind daher fehlgeschlagen. Als einzig fassbares Reactionsproduct trat dabei stets Zimmtsäuremethylketoxim auf, welches meines Wissens noch nicht dargestellt worden ist und das ich daher im Folgenden kurz beschreibe.

Das Zimmtsäuremethylketoxim krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 110° schmelzen. Die Verbindung lässt sich aus heissem Wasser umkrystallisiren, ist in kaltem Wasser schwer und in Alkohol, sowie Aether leicht löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	74.53	74.65	—
H_{11}	11	6.83	7.09	—
N	14	8.70	—	8.85
O	16	9.94	—	—
	161	100.00		

Die sich darbietende Gelegenheit benutze ich, um darauf aufmerksam zu machen, dass Aldoxime und Ketoxime einerseits, sowie Amidoxime andererseits sich leicht durch ihr Verhalten gegen Fehling'sche Lösung von einander unterscheiden lassen. Die Aldoxime und Ketoxime reduciren Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen, während die Amidoxime damit einen schmutzig grünen Niederschlag geben.

Benzildicyanhydrin, $C_6H_5C(CN).OH---C(CN).OH.C_6H_5$,

ist bereits von Zinin[1]) durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf eine alkoholische Benzillösung erhalten worden. B. S. Burton[2]) hat das auf obigem Wege erhaltene Benzildicyanhydrin in das Diamid der Diphenylweinsäure, $H_2N.OC.C(C_6H_5).COH.C(C_6H_5).CONH_2$, umgewandelt. Fr. Jourdan[3]) giebt an, dass Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur Benzil nicht verändert. Ich habe dagegen gefunden, dass man Benzil durch nascirende Blausäure leicht in das Benzildicyanhydrin umwandeln kann. Da dieses Verfahren vor der Zinin'schen Methode einige Vortheile voraus hat, will ich es kurz beschreiben.

Man übergiesst in einem gut gekühlten Kolben gepulvertes Cyankalium, welches man im Ueberschuss anwendet, mit der ätherischen Benzillösung und lässt durch ein in die Cyankaliumschicht reichendes Trichterrohr nach und nach die zur Zersetzung des Cyankaliums erforderliche Menge concentrirter Salzsäure tropfen. Nach erfolgter Einwirkung fügt man Wasser hinzu, schüttelt um und hebt die roth gefärbte Aetherschicht ab. Der bei dem Verdunsten des Aethers erhaltene krystallinisch-ölige Rückstand wird mehrmals mit Benzol gekocht, welches unverändertes Benzil, sowie kleine Mengen gebildeten Benzaldehyds löst und das Benzildicyanhydrin ungelöst zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Verbindung in schönen, weissen, rhombischen Tafeln, welche bei 132° schmelzen und dabei in Benzil und Blausäure zerfallen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{16}	192	72.73	72.54	—	—
H_{12}	12	4.54	5.06	—	—
N_2	28	10.61	—	10.36	10.66
O_2	32	12.12	—	—	—
	264	100.00			

Das Benzildicyanhydrin ist in Wasser und Benzol unlöslich, leicht löslich dagegen in Aether und Ligroïn. Es wird beim Lösen in gewöhnlichem oder absolutem Alkohol schon bei gewöhnlicher Tem-

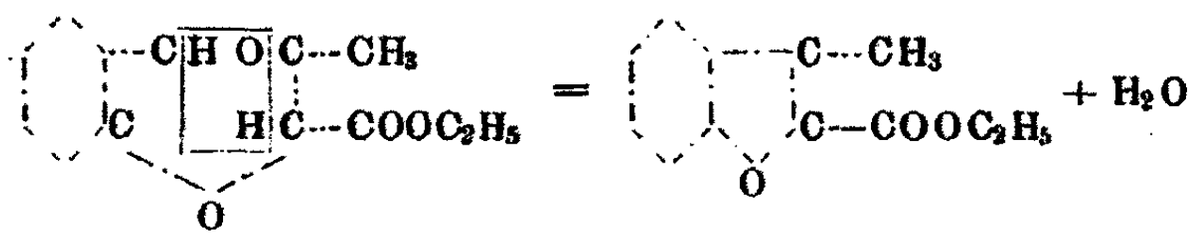
[1]) Ann. Chem. Pharm. XXXIV, 189.
[2]) Diese Berichte XVI, 2232.
[3]) Diese Berichte XVI, 658.

peratur in Blausäure und Benzil gespalten. Der nämliche Zerfall tritt ein, wenn man Anilin und Hydroxylamin auf das Benzildicyanhydrin einwirken lässt. Es ist mir aus diesem Grunde ebensowenig gelungen, die Hydroxylgruppen des Benzildicyanhydrins durch Anilinreste zu ersetzen, als das dem obigen Doppelnitril entsprechende doppelte Amidoxim zu erhalten.

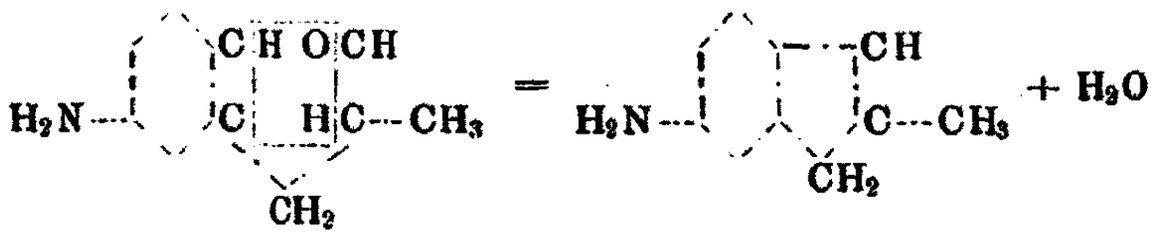
315. W. v. Miller und F. Kinkelin: Nachtrag zur Abhandlung »Ueber Reductionsproducte des *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyds«.

(Eingegangen am 39. Mai; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die leichte Bildung eines Furfuranderivates aus Phenoxylacetessigäther, welche Hr. *Hantzsch* im letzten Hefte dieser Berichte S. 1290 beschrieben und das Verhalten dieser Derivate gegen Oxydationsmittel lässt noch eine zweite Auffassung der von uns im gleichen Hefte S. 1252 beschriebenen Verbindung als möglich erscheinen. Der Nitromethylzimmtaldehyd könnte zunächst zu Amidohydrozimmtaldehyd reducirt werden und dann könnte der Wasseraustritt ganz analog wie bei der Bildung des *β*-Methylcumarilsäureäthers erfolgen. Nachfolgende Formelgleichungen mögen diese veranschaulichen:



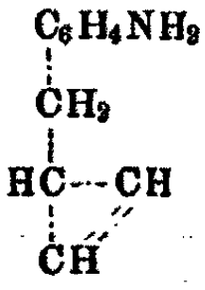
Phenoxylacetessigäther — *β*-Methylcumarilsäureäther



Amidomethylhydrozimmtaldehyd.

Auch mit dieser Formel würde die Bildung eines Bromadditionsproductes und noch mehr das Verhalten gegen Oxydationsmittel, wobei völlige Verbrennung der Substanz eintritt, zu erklären sein.

An Eigenartigkeit würde sie indess der früher vorgeschlagenen



nicht viel nachstehen, denn wir hätten einen fünfgliedrigen Kohlenstoffring, wie er in dieser Form in der Literatur sich nicht wiederfindet. Ob nun diese Auffassung oder die frühere mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat, werden unsere nächsten Versuche zeigen[1]).

München, Labor. d. königl. techn. Hochschule.

---

316. P. Latschinoff: Ueber die Choloïdansäure und Pseudocholoïdansäure.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich habe ich die von Redtenbacher als Choloïdansäure bezeichnete Säure auf Grund meiner Analysen, nach welchen sie als eine Isomere der Camphersäure erscheint, mit dem Namen Cholecamphersäure[2]) belegt. Zugleich habe ich gezeigt[3]), dass dieser Körper unter Wasserverlust beim Aetherificiren in Cholansäure, diese letztere aber umgekehrt bei Einwirkung von Salpetersäure unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cholecamphersäure übergeht.

Zu anderen Resultaten gelangte Cleve[4]), indem er durch Oxydation von Cholsäure mittelst Salpetersäure eine in kochendem Wasser leicht lösliche Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{25}O_7$, und auf dieselbe Weise aus Cholansäure eine unter gleichen Verhältnissen schwer lösliche Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{24}O_7$ erhielt. Letztere entspricht der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach vollkommen der Choloïdansäure Redtenbacher's und ist es unver-

---

[1]) Vergleiche übrigens auch: die Formeln von Fluoren und Fluoranthen, sowie die Hydrindonaphtenmonocarbonsäure von Baeyer und Perkin, diese Berichte XVII, 125.

[2]) Diese Berichte XII, 1518.

[3]) Diese Berichte XIII, 1052.

[4]) Bull. soc. chim. 38, 131.

ständlich, weshalb Cleve dieselbe Pseudocholoïdansäure, dagegen die erstere Choloïdansäure nennt. Die Priorität Redtenbacher's anerkennend werde ich die zweite Säure Choloïdansäure nennen, wobei ich bemerke, dass ich stets diese und nicht die erste — wie es Cleve angenommen zu haben scheint — im Sinne gehabt habe, wenn von der Identität derselben mit der Cholecamphersäure die Rede war.

Ausserdem war Cleve der Ansicht, dass meine Cholecampher-säure eine Beimengung von Cholansäure enthalten habe und ich deshalb letztere auch bei der Aetherificirung gewinnen musste. Ich habe mich in der Folge von der Richtigkeit dieses Vorwurfes überzeugt, sowie auch davon, dass sich durch Umkrystallisiren nicht, wie ich glaubte, jede Beimengung von Cholansäure entfernen lasse, weil diese weit schwerer in Alkohol löslich ist als die Choloïdansäure und sich hiermit der steigende, procentische Gehalt an Kohlenstoff in dem Maasse, als das Umkrystallisiren wiederholt wurde, erklärte.

Dieser Umstand bewog mich, die Einwirkung von Salpetersäure auf Cholansäure eingehender zu studiren.

1 g Cholansäure wurde vier Stunden lang am aufrechtstehenden Kühler mit 30 ccm Salpetersäure von 1.20 specifischem Gewicht gekocht; eine Entwicklung von rothen Dämpfen war hierbei nicht bemerkbar und nur ein Theil der Cholansäure löste sich auf. Nach Zusatz von Wasser schied sich ein Niederschlag aus, welcher 94 pCt. vom Gewicht der ursprünglichen Substanzmenge betrug und reine Cholansäure darstellte, wie ich mich durch Titriren mit Barytlösung überzeugte.

Ein zweiter Versuch, der ohne Anwendung eines Kühlers angestellt wurde, so dass die Säuredämpfe beim Kochen ungehindert entweichen konnten, zeigte mir, dass die durch Freiwerden gelbrother Dämpfe erkennbare Einwirkung der Salpetersäure erst dann anfange, wenn deren specifisches Gewicht 1.30 (40 pCt.) beträgt. Deshalb verfuhr ich bei sämmtlichen folgenden Versuchen so, dass auf 1 g Cholansäure 30 ccm Salpetersäure von 1.28 kamen und solange ohne Kühler gekocht wurde, bis alle Cholansäure vollständig aufgelöst war. Dazu waren meist mehrere Stunden nöthig, während deren stets eine sehr schwache aber doch merkliche Entbindung rother Dämpfe stattfand, namentlich beim Umschütteln. Das Freiwerden von Kohlensäure oder anderer Gase konnte nicht nachgewiesen werden. Unter diesen Bedingungen ging die Cholansäure fast ganz, oder wenigstens in sehr beträchtlichem Masse, unter Oxydation in Choloïdansäure, Pseudocholoïdansäure[1]) und andere nicht untersuchte in kaltem Wasser leicht lösliche Säuren über. Die Ausbeute an Säuren ist dabei ziemlich beständig: man erhält im Mittel aus 100 Theilen Cholansäure 53 Theile

[1]) Von Cleve als Choloïdansäure bezeichnet.

unreiner Choloïdansäure und 28 Theile unreiner Pseudocholoïdansäure, der Rest kommt auf die eben genannten leicht löslichen Säuren.

Choloïdansäure.

Die weitere Reinigung derselben bot einige Schwierigkeiten dar, weil deren Aether, sowohl die mit Hülfe des Bleisalzes erhaltenen sauren, als auch die aus dem Silbersalze gewonnenen neutralen, unkrystallinische Körper sind. Ich bemerke hierbei, dass die Entstehung von krystallinischen Producten bei dieser Reaction auf eine Beimischung von Cholansäure hindeutet, ein Umstand, welcher mich früher irregeführt und mich annehmen liess, dass die Cholecamphersäure (resp. Choloïdansäure) bei der Aetherification in Cholansäure übergehe.

Ich musste mich demnach mit der Reinigung des Baryumsalzes begnügen. Dieses charakterische Salz, welches ich schon bei der Cholecamphersäure beschrieben habe, erhält man leicht in Krystallen, wenn man seine wässrige Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Durch Auflösen der ausgeschiedenen Krystalle in Wasser und Wiederfällen mit Alkohol gelang es mir durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation ein möglichst reines Salz zu gewinnen, aus welchem dann die Choloïdansäure abgeschieden, aus Alkohol umkrystallisirt und endlich analysirt wurde.

Sechs Verbrennungen von Präparaten verschiedener Darstellungen ergaben im Mittel:

Kohlenstoff = 58.72 pCt.,
Wasserstoff = 7.82 » ,

wobei das Minimum für Kohlenstoff = 58.29 pCt., das Maximum = 59.13 pCt. betrug. Diese Differenzen beweisen, dass die Säure immer noch nicht rein genug war, doch halte ich demungeachtet für dieselbe die Formel: $C_{25}H_{38}O_{11}$, welche 58.36 pCt. Kohlenstoff und 7.39 pCt. Wasserstoff verlangt, für zutreffend, und zwar aus denselben Gründen, welche mich für die Cholansäure die Formel $C_{25}H_{38}O_7$ [1]) anzunehmen bewogen. Nach dieser Formel erscheint die Choloïdansäure als eine fünfbasische Säure, wie es auch die weiter unten angegebene Zusammensetzung ihrer Salze beweist.

Die Eigenschaften der Säure und ihres Baryumsalzes habe ich bereits bei der Cholecamphersäure beschrieben; hier sei noch bemerkt, dass eine gesättigte Lösung des Baryumsalzes beim Erwärmen auf dem Wasserbade einen Theil des Salzes in Krystallen ausscheidet, ähnlich, doch nur in geringerem Maasse, wie das cholansaure Baryum; bei freiwilliger Verdunstung bilden sich aber aus solcher Lösung dicke, prismatische, oft paar- und kreuzweise geordnete Krystalle. Ein Theil Salz ver-

[1]) Diese Berichte XIX, 474.

langt ungefähr 5—6 Theile Wasser von 18° zur Auflösung. Acht untereinander gut übereinstimmende Analysen des Baryumsalzes von verschiedenen Darstellungen ergaben als Mittel: 40.34 pCt. Baryum im trockenen Salze und 17.95 pCt. Krystallwasser im wässrigen Salze. Die Formel $C_{25}H_{33}Ba'_5O_{11}$ verlangt: 40.22 pCt. Baryum, und die Formel $C_{25}H_{33}Ba'_5O_{11} + 10H_2O$: — 17.45 pCt. Wasser.

Versuche zur Darstellung saurer Baryumsalze führten nicht zum gewünschten Resultate.

Das Silbersalz wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Baryumsalz erhalten; es stellt einen gelatinösen Niederschlag dar.

0.361 g Salz verloren bei 105° 0.0213 g Wasser.

0.3384 g wasserfreies Salz gaben verbrannt: 0.1072 g Wasser und 0.3525 g Kohlensäure.

0.279 desselben Salzes verloren bei 105° 0.0156 g Wasser und 0.2634 g wasserfrei ergaben nach dem Glühen 0.136 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
C_{25}	28.59	28.41 pCt.
H_{33}	3.15	3.51 »
Ag_5	51.48	51.63 »
O_{11}	16.78	— »
$+4H_2O$	6.42	5.75 » (Mittel).

Das Blei- und Kupfersalz bilden nichtkrystallinische Niederschläge; in Folge ausgesprochener Neigung basische Salze zu geben, misslang mir die Gewinnung vollkommen neutraler Salze. So wurden an Blei statt 50.41 — 52.16 pCt., an Kupfer statt 23.74 pCt. bis 24.57 pCt. gefunden. Für das Bleisalz führe ich die Analysen von Cleve (l. c.) an, deren Resultate recht gut für die Formel $C_{25}H_{33}Pb'_5O_{11}$ sprechen.

	Berechnet	Gefunden (Mittel aus 2 Analysen)
C_{25}	29.22	29.14 pCt.
H_{33}	3.22	3.49 »
Pb'_5	50.41	49.66 »

Aether der Choloïdansäure.

Wie oben gesagt, erhält man durch Einwirkung von Jodäthyl auf choloïdansaures Blei ein nichtkrystallinisches, aus einem Gemenge verschiedener Aethylcholoïdansäuren bestehendes Product, deren Trennung mir nicht gelingen wollte. Selbst nach sehr lange anhaltendem Kochen desselben mit Aetzbarytlösung bildet sich, wie ich dies auch früher (l. c.) bemerkt habe, kein choloïdansaures Baryum, sondern ein äusserst leicht lösliches, nicht krystallisirbares Salz von 37 pCt. Baryumgehalt.

Ein günstigeres Resultat ergeben die Producte der Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz. Die Reaction geht leicht vor sich, und es entsteht hauptsächlich neutraler Aether, welcher aber nicht krystallisirte und deshalb auch nicht analysirt wurde. Erwärmt man den neutralen Aether auf dem Wasserbade mit Sodalösung, so verliert er gerade die Hälfte seiner Aethylgruppen und geht in eine Aethylcholoïdansäure von der Zusammensetzung: $C_{50}H_{71}(C_2H_5)_5O_{22}$ über. Diese Säure scheidet sich beim Ansäuern der Sodalösung in Form eines amorphen Niederschlages aus und krystallisirt weder aus ihrer Lösung in Aether, noch aus der in Alkohol. Sie scheidet sich als eine klebrige, dehnbare Masse aus, die sich leicht in Aceton löst, und nur aus einer solchen Lösung in Aceton gelang es mir durch Verdunsten Krystalle, wenn auch schlecht ausgebildete und weiche, zu erhalten. Dieselben werden beim Erwärmen immer weicher und verwandeln sich bei 150—170° in eine Flüssigkeit, welche bei 200° unter Bräunung Zersetzung erleidet. Zur Analyse wurden die Krystalle mit ein wenig wasserfreiem Aether behandelt, wodurch sie härter werden.

0.1963 g im luftleeren Raume getrockneter Krystalle gaben nach der Verbrennung: 0.1469 g Wasser und 0.4432 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{50}H_{71}(C_2H_5)_5O_{22}$		Gefunden
C	61.64	61.54 pCt.
H	8.22	8.30 »

Das aus dieser Säure dargestellte Baryumsalz ist in Alkohol löslich, krystallisirt aber nicht beim Verdunsten, sondern scheidet sich in Form eines später erhärtenden Kittes aus. 0.3781 ausgetrockneten Salzes gaben 0.1185 $BaCO_3$, entsprechend 21.53 pCt. Baryum.

Die Formel $C_{50}H_{66}(C_2H_5)_5Ba'_5O_{22}$ verlangt 21.42 pCt. Baryum.

Das aus vorigem Salz gewonnene Silbersalz ist ein amorpher Niederschlag.

0.2671 g davon, bei 115° getrocknet, hinterliessen nach dem Glühen 0.0872 g Silber.

0.3953 g desselben Salzes ergaben verbrannt: 0.1936 g Wasser und 0.6097 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{50}H_{66}(C_2H_5)_5Ag_5O_{22}$		Gefunden
C	42.47	42.07 pCt.
H	5.34	5.44 »
Ag	31.71	32.64 »

Will man die bisher genannten Aether vollständig verseifen, so empfiehlt sich dazu als einziges, sicheres Mittel concentrirte Schwefelsäure. Man nimmt davon das 5—6fache Gewicht vom Aether, erwärmt sehr gelinde und erhält eine klare, schwach röthlich gefärbte

Lösung, aus welcher sich auf Zusatz von Wasser die Choloïdansäure mit allen ihr zugehörigen Eigenschaften ausscheidet.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Formel $C_{25}H_{38}O_{11}$ sich als wahrscheinlichste für die Choloïdansäure empfiehlt, und dass sich folglich ihre Bildung aus Cholansäure durch einfache Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff erklären lässt: $C_{25}H_{38}O_7 + O_4 = C_{25}H_{38}O_{11}$.

Pseudocholoïdansäure.

Behufs Reinigung wird die unreine Pseudocholoïdansäure (siehe oben) in das Bleisalz verwandelt und dieses mit Jodäthyl erwärmt. Die erhaltene Aethylpseudocholoïdansäure krystallisirt gut und lässt sich durch Kochen mit Aetzbarytlösung leicht verseifen. — Das Baryumsalz verwandelt man in das Bleisalz und fällt das Blei durch Schwefelwasserstoff.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und noch leichter in schwachem siedenden Alkohol und krystallisirt in zu Kügelchen vereinigten Krusten oder Häuten, welche sich an den Wänden des Glasgefässes festsetzen. Diese Kügelchen erscheinen unter dem Mikroskop aus haarfeinen Krystallnadeln zusammengesetzt. Auf 250° erwärmt erleidet die Säure weder Schmelzung noch Veränderung.

1. 0.1328 g wasserfreier, bei 125° getrockneter Säure gaben 0.0882 g Wasser und 0.2915 g Kohlensäure.
2. 0.186 g Substanz aus anderer Darstellung gaben 0.127 g Wasser und 0.4052 g Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{25}H_{38}O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$	1.	2.	Mittel
C	59.94	59.86	59.41	59.64 pCt.
H	7.29	7.37	7.58	7.47 »

Als Mittel seiner Analysen hat Cleve 59.41 pCt. Kohlenstoff und 7.31 pCt. Wasserstoff gefunden.

Wenn meine Formel richtig ist, so verhält sich die Pseudocholoïdansäure zur Choloïdansäure wie ein Anhydrid oder richtiger ein Lactid: $C_{25}H_{38}O_{11} - H_2O = C_{25}H_{36}O_{10}$; auch die 59.41 pCt. Kohlenstoff und 7.33 pCt. Wasserstoff verlangende Formel: $C_{50}H_{74}O_{21} = 2C_{25}H_{38}O_{11} - H_2O$ entspräche den Resultaten der Analyse.

Das Baryumsalz wurde mit zwischen 34.81 — 40.33 pCt. veränderlichem Baryumgehalt gewonnen. Offenbar entstehen zwei Salze, nämlich ein schwer lösliches, in Nadeln krystallisirendes, mit grösserem Baryumgehalt (basisch?) und ein leicht lösliches, gummiähnlich eintrocknendes, von geringerem Metallgehalt (neutral?). Nimmt man an, die Pseudocholoïdansäure sei vierbasisch, so wäre die Formel des neutralen Salzes: $C_{25}H_{32}Ba_2O_{10}$ mit 35.77 pCt. Baryum; des basischen

Salzes aber: $C_{25}H_{32}Ba_2O_{10} + Ba'(OH)$ mit 40.22 pCt. Baryum. In dieser Beziehung vermochte ich weder durch Titriren, noch Eindampfen, noch Fällen der wässrigen Lösung durch Alkohol zu befriedigenden Resultaten zu gelangen.

Das saure Baryumsalz erhält man durch Sättigen der Hälfte von der ganzen Säuremenge mit Aetzbaryt; es ist leicht in kochendem Wasser löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in einzelnen, gut ausgebildeten, flachen Nadeln.

3. 0.2716 g Salz verloren bei 130° 0.0624 g Wasser, und 0.2085 g wasserfreies Salz gaben 0.067 g $BaCO_3$.

	Ber. für $C_{25}H_{34}BaO_{10}$	Gefunden 3.
Ba	21.71	22.34 pCt.
$+ 10H_2O$	22.19	22.97 »

Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet einen amorphen Niederschlag.

4. 0.2906 g bei 115° getrockneten Salzes gaben verbrannt 0.0956 g Wasser und 0.3372 g Kohlensäure.

0.1512 g desselben Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0.0703 g Silber.

	Berechnet	Gefunden 4.
C_{25}	32.36	31.66 pCt.
H_{32}	3.46	3.64 »
Ag_4	46.75	46.50 »
O_{10}	17.34	— »

Aether der Pseudocholoïdansäure.

Aethylpseudocholoïdansäure war wie oben angegeben bereitet worden. Die Ausbeute beträgt 81 pCt. von der angewandten Säuremenge; neutraler Aether bildet sich sehr wenig. Die Säure löst sich in Alkalien, doch geben die entstandenen Lösungen weder mit Chlornatrium noch Aetzbaryt eine Fällung, wohl aber eine solche auf Zusatz von Bleizuckerlösung. Die Säure sowohl wie ihre Salze sind leicht in Alkohol löslich; erstere lässt sich beim Verdampfen oder auf Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung leicht in Krystallnadeln erhalten, die zwischen 245—247° schmelzen; schwerer löslich ist sie in Aether und kann durch vorsichtiges Abwaschen mit letzterem von anderen Beimengungen befreit werden.

5. 0.1698 g wasserfreie, bei 130° getrocknete Säure gaben bei der Verbrennung 0.1268 g Wasser und 0.3875 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{25}H_{34}(C_2H_5)_2O_{10} + \frac{1}{4}H_2O$	Gefunden 5.
C	62.53	62.58 pCt.
H	7.99	8.34 »

Das Baryumsalz, erhalten durch Titriren der alkoholischen Säurelösung, krystallisirte bei freiwilliger Verdunstung der Lösung in dicken, zu sphärischen Aggregaten vereinigten Prismen.

6. 0.1403 g Salz verloren bei 100° (keine Schmelzung) 0.0045 g Wasser, und 0.1333 g wasserfreies Salz gaben 0.0384 g Baryumcarbonat.

7. 0.1636 g Salz von einer anderen Darstellung gaben 0.0048 g Wasser und 0.1546 g Baryumcarbonat.

	Berechnet für $C_{25}H_{32}(C_2H_5)_3BaO_{10}$	Gefunden 6.	7.
Ba	19.44	20.03	19.80 pCt.
+ H_2O	2.55	3.20	2.93 »

Methylpseudocholoïdansäure wird genau so wie die vorige Verbindung erhalten und gleicht ihr vollkommen. Die aus Büscheln von Nadeln bestehenden Krystalle schmelzen bei 194—196°. Der neutrale Aether wurde durch Einwirken von Jodmethyl auf das Silbersalz dargestellt. Die Reaction geht leicht vor sich, doch entsteht neben dem neutralen Aether auch die vorhergehende Säure, und zwar in beträchtlicher Menge, nämlich bis zu 46 pCt. im Vergleich mit der ursprünglich angewandten Quantität Pseudocholoïdansäure. Der neutrale Methyläther krystallisirt aus Alkohol in zarten, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 127—128°.

8. 0.1477 g Aether verbrannt gaben 0.1095 g Wasser und 0.3401 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{25}H_{32}(CH_3)_4O_{10}$	Gefunden 8.
C	63.04	62.79 pCt.
H	7.97	8.22 »

Aus Obigem geht hervor, dass die Zusammensetzung der Pseudocholoïdansäure aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Formel $C_{25}H_{36}O_{10} + {}^1/_4H_2O$ ausgedrückt werden kann. In diesem Falle giebt die Choleïnsäure beim Oxydiren Producte, deren Entstehung sich durch folgende einfache Gleichungen interpretiren lassen:

$C_{25}H_{42}O_4 - H_4 = C_{25}H_{38}O_4$, Dehydrocholeïnsäure (einbasisch).
$C_{25}H_{38}O_4 + O_3 = C_{25}H_{38}O_7$, Cholansäure (dreibasisch).
$C_{25}H_{38}O_7 + O_4 = C_{25}H_{38}O_{11}$, Choloïdansäure (fünfbasisch).
$C_{25}H_{38}O_{11} - H_2O = C_{25}H_{36}O_{10}$, Pseudocholoïdansäure (vierbasisch).

Dabei ist bemerkenswerth, dass die beiden letzten Säuren nur bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel entstehen. Alle meine Versuche, die Choloïdan- und Pseudocholoïdansäure aus der Cholansäure auch mittelst anderer oxydirender Agentien, wie Chromsäuremischung oder Chamaëlon zu gewinnen, sind fruchtlos geblieben.

St. Petersburg, im März 1886, Forstwissenschaftliches Institut.

317. P. Latschinoff: Ueber die Isocholansäure und Isobiliansäure.

(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die durch Oxydation von Choleïnsäure[1]) erhaltene rohe Cholansäure enthält 7—8 pCt. Isocholansäure, welche sich durch Umwandlung in das selbst in kaltem Wasser schwer lösliche Baryumsalz leicht von ihrem Isomeren trennen lässt.

Ich habe diese Säure schon früher[2]) beschrieben, doch wusste ich damals noch nicht, dass sie aus der Choleïnsäure entsteht.

Zur Reindarstellung wurde das eben genannte Baryumsalz in das schwer lösliche saure Kaliumsalz (siehe unten) und dieses wiederum in das neutrale Silbersalz umgewandelt, aus welchem durch Erwärmen mit Jodmethyl (-Aethyl) der gut krystallisirende neutrale Aether entstand; letzterer gab mit Aetzbaryt verseift beim Fällen die Säure, welche aus schwachem Alkohol umkrystallisirt wird.

0.1972 g bei 100° getrockneter wasserfreier Säure gab verbrannt: 0.149 g Wasser und 0.4802 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{25}H_{38}O_7$	Gefunden	Mittel aus meinen früheren Analysen
C	66.66	66.43	66.38 pCt.
H	8.44	8.42	8.59 »

Demgemäss unterscheidet sie sich der Zusammensetzung nach von der Cholansäure durch einen Mindergehalt von $^1/_4$ Mol. Wasser, und da die Rolle dieses viertel Moleküls vorläufig unerklärt bleibt, so erlaube ich *mir* diese Säure als ein Isomeres der Cholansäure aufzufassen und ihr den Namen einer Isocholansäure beizulegen.

In meiner früheren Mittheilung habe ich den Schmelzpunkt der Isocholansäure zu 239° angegeben; für das neuerdings dargestellte Präparat fand ich ihn bei 247—248°.

Für verschiedene Salze fand ich damals folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{35}M_3O_7$
Kaliumsalz neutr. (Mittel aus 3 Bestgn.)	20.93	20.74 pCt.
Bleisalz (Mittel aus 2 Bestgn.)	40.99	40.98 »
Silbersalz	40.42	40.02 »

Da die früheren Zahlen für den Kaliumgehalt zu hoch ausgefallen waren, wurde dieses Mal das saure Kaliumsalz dargestellt und analysirt.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 474.
[2]) Diese Berichte XV, 713.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{37}KO_7$
Kalium	8.80	8.00 pCt.

Für das Baryumsalz bestimmten sich 31.58 pCt. Baryum; die Formel $C_{25}H_{35}Ba_3O_7$ verlangt 31.49 pCt. Baryum.

Aether der Isocholansäure.

Es ist bemerkenswerth, dass schon aus dem Bleisalz der Isocholansäure beim Erwärmen mit Jodalkylen hauptsächlich der neutrale Aether und nicht der saure entsteht, wie es mit der Cholansäure der Fall ist.

Der Aethyläther krystallisirt aus schwachem Alkohol in der Form zarter, flacher, sphärisch gruppirter, zwischen 43—50° schmelzender Nadeln.

0.205 g gaben nach der Verbrennung 0.1771 g Wasser und 0.5213 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{25}H_{35}(C_2H_5)_3O_7$		Gefunden
C	69.66	69.36 pCt.
H	9.37	9.60 »

Der Methyläther krystallisirt in hübschen, bei 135—136° schmelzenden Blättchen; in Alkohol und Aether ist er schwerer löslich, als der vorhergehende.

0.2361 g gaben 0.1923 g Wasser und 0.5906 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{25}H_{35}(CH_3)_3O_7$		Gefunden
C	68.29	68.22 pCt.
H	8.94	9.05 »

Mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt, löst sich der Aether auf, doch entsteht nicht Isocholansäure, sondern Methylisocholansäure, wie ich mich durch Titriren derselben mit Barytwasser überzeugte.

Ber. für $C_{25}H_{35}(CH_3)BaO_7$		Gefunden
Ba	22.87	22.87 pCt.

Mit Aetzbaryt geht die Verseifung vollständig vor sich.

Isobiliansäure.

Man erhält sie zusammen mit Biliansäure bei der Oxydation der Cholsäure; der Menge nach beträgt sie ebenfalls 7—8 pCt. von der rohen Biliansäure.

Die Isobiliansäure bildet ein vollkommenes Analogon zu der Isocholansäure, weshalb auch ihre Reindarstellung ganz nach der für die letztere angegebenen Weise geschieht. Aus schwachem Alkohol krystallisirt sie in flachen Nadeln, welche unter Bräunung und Zersetzung zwischen 234—237° schmelzen. Ihre Löslichkeit in Wasser, Alkohol

und Aether entspricht ganz und gar der Löslichkeit der Isocholansäure, nur scheint sie in bedeutenderem Maasse stattzufinden, als für letztere.

0.3796 g Säure verloren bei 130° 0.0116 g Wasser.

0.1823 g wasserfreier Säure gaben 0.1304 g Wasser und 0.433 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_{25}H_{36}O_8$	Gefunden
C	64.65	64.72 pCt.
H	7.76	7.95 »
+ H_2O	3.73	3.06 »

Demnach steht die wasserfreie Säure in demselben Verhältniss zur Biliansäure, wie die Isocholansäure zur Cholansäure, d. h. sie unterscheidet sich von ihr um ¼ Mol. Wasser. Ihre Krystalle enthalten allem Anschein nach ein Molekül Krystallwasser; die Salze gleichen denen der Isocholansäure.

Das saure Kaliumsalz wurde durch Sättigung des dritten Theiles der Säuremenge dargestellt. In der Kälte löst es sich schwer in Wasser und Alkohol; aus den kochenden Lösungen krystallisirt es beim Erkalten in schiefen, seideglänzenden, rhombischen Plättchen.

0.596 g wasserfrei, bei 130° getrocknet, gaben 0.116 g Platin.

	Ber. für $C_{25}H_{35}KO_8$	Gefunden
K	7.77	7.67 pCt.

Das neutrale Baryumsalz ist schwer löslich in Wasser, ganz unlöslich in Alkohol, amorph und nach dem Eintrocknen gummiartig.

0.7672 g Salz verloren bei 130° 0.0554 g Wasser.

0.711 g wasserfrei gaben 0.317 g Baryumcarbonat.

	Ber. für $C_{25}H_{33}Ba_3O_8$	Gefunden
Ba	30.83	31.00 pCt.
+ $3H_2O$	7.49	7.22 »

Das Silbersalz entsteht durch doppelte Umsetzung als ein amorpher Niederschlag.

0.1672 g bei 115° getrockneten Salzes hinterliessen beim Glühen 0.0692 g Silber.

	Ber. für $C_{25}H_{33}Ag_3O_8$	Gefunden
Ag	41.28	41.38 pCt.

Der neutrale Methyläther wurde aus dem Silbersalz mit Methyljodür dargestellt; krystallisirt aus schwachem Alkohol in hübschen, bei 98° schmelzenden Nadeln.

0.2129 g gaben verbrannt 0.166 g Wasser und 0.5187 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{25}H_{33}(CH_3)_3O_8$		Gefunden
C	66.40	66.46 pCt.
H	8.30	8.64 »

Der Aethyläther wurde ebenfalls dargestellt, jedoch bis jetzt nicht krystallisirt erhalten.

St. Petersburg, im Mai 1886. Forstwissenschaftliches Institut.

---

318. F. Szymanski: Das Methylpropylpinakolin.

(Eingegangen am 28. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ausgangsmaterial diente der Natracetessigsäureäthylester, welcher durch Zersetzung mit der berechneten Menge Jodäthyl in den Aethylacetessigester und dieser durch Erhitzen mit 20procentiger Schwefelsäure[1]) bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung in das Methylpropylketon übergeführt wurde. Das Keton wurde nach dem von Wislicenus[2]) gelegentlich der Darstellung seines Methyl-β-butylpinakons angegebenen Verfahren zu dem entsprechenden Pinakon reducirt. Um die Ausbeute an letzterem zu erhöhen, wurde das Methylpropylcarbinol, das bei der Behandlung des Ketons mit nascentem Wasserstoff als Hauptproduct auftrat, mit der berechneten Menge von Kaliumbichromat, das in 8procentiger Lösung zur Anwendung kam, zu Keton oxydirt, wobei man nach dem Vorgange von Lieben zweckmässig in der Weise verfuhr, dass man die Kaliumbichromatlösung in zwei gleiche Theile theilte und den einen Theil mit dem Carbinol, den anderen mit der zur Zerlegung der Gesammtmenge des Kaliumsalzes nöthigen Schwefelsäure mischte und letztere Mischung zu der ersteren aus einem Scheidetrichter allmählich hinzusetzte. Durch ein ungefähr eine halbe Stunde dauerndes Erwärmen des Kolbeninhaltes auf dem Wasserbade war die Reaction zu Ende geführt. Das Keton, dessen Löslichkeit in Wasser bedeutend geringer ist, als diejenige des entsprechenden Alkohols, schied sich als eine Oelschicht auf der Salzlösung ab, es wurde abgehoben, mit geglühter Potasche getrocknet, rectificirt und zu Pinakon verarbeitet. Durch mehrtägiges Kochen mit einem Gemisch von 1 Theil Schwefelsäure und 4 Theilen Wasser ging das Pinakon in Pinakolin über, das mit den Wasserdämpfen überdestillirt und mit Potasche getrocknet wurde. Durch recht oft wiederholtes Fractioniren

---

[1]) Böcking, Ann. Chem. Pharm. 214. 17.
[2]) Ibid. 219, 319.

liess sich das Destillat, das noch eine geringe Menge von unangegriffen gebliebenem Pinakon und als Nebenproduct der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Pinakon Spuren eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes enthielt, in mehrere Fractionen zerlegen, von denen die zwischen 180—187° siedende bei weitem die Hauptmenge ausmachte. Diese letztere wurde in eine solche, die zwischen 180—182°, und eine solche, die zwischen 182—187° überging, getrennt.

Fraction 180—182° (I) lieferte bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

0.0760 g Substanz gaben 0.2165 g Kohlensäure und 0.0877 g Wasser.

0.0546 g Substanz gaben 0.1558 g Kohlensäure und 0.0630 g Wasser.

Fraction 182—187° (II):

0.5276 g Substanz gaben 1.4896 g Kohlensäure und 0.6114 g Wasser.

0.0854 g Substanz gaben 0.2402 g Kohlensäure und 0.0981 g Wasser.

Fraction 187—189° (III):

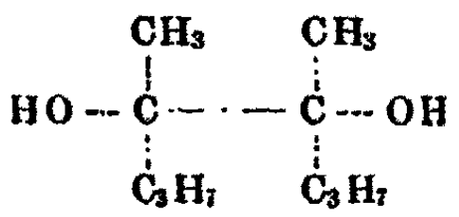
0.0571 g Substanz gaben 0.1573 g Kohlensäure und 0.0626 g Wasser.

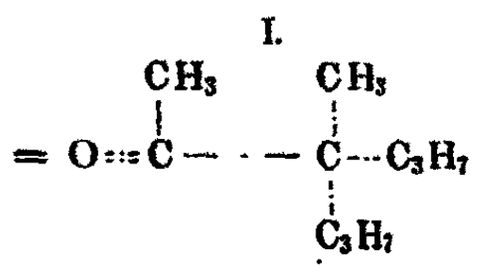
Ber. für $C_{10}H_{20}O$		Gefunden				
		I.		II.		III.
C	76.92	77.65	77.76	76.97	77.05	75.13 pCt.
H	12.82	12.82	12.81	12.86	12.82	11.78 »
O	10.26	—	—	—	—	— »

Wie man sieht, besitzt die zwischen 182—187° siedende Fraction die der Pinakolinformel entsprechende Zusammensetzung.

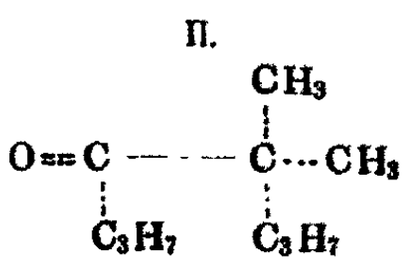
Das Methylpropylpinakolin stellt eine leichte, schwach gelb gefärbte, stark kampherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit dar, die bei 182—187° (uncorr.) siedet.

Der Theorie nach kann dem Pinakolin, je nach der bei seiner Bildung aus dem Pinakon stattfindenden Wanderung der einen oder der anderen Alkylgruppe:





I.



II.

entweder die Formel I, wo an das Carbonyl das Methylradical, oder die Formel II, wo an das Carbonyl das Propylradical angelagert ist, zukommen.

Ausgehend von der Ansicht, dass sich Pinakoline, welche die $CH_3—CO$-Gruppe enthalten, dem Natriumbisulfit gegenüber ebenso verhalten mögen, wie methylhaltige Ketone, hatte ich zunächst versucht, die Constitution des in Rede stehenden Pinakolins aus seinem Verhalten zum Natriumbisulfit zu erschliessen, indem dann das Pinakolin von der Formel I sich mit dem Bisulfit verbinden, das Pinakolin von der Formel II in Lösung bleiben müsste. Zu dem Zwecke wurde die (geringere) zwischen 180—182° siedende Fraction mit frisch bereitetem, möglichst concentrirtem Natriumbisulfit in der Wärme und in der Kälte behandelt. Doch konnte eine krystallinische Verbindung des Pinakolins mit dem Natriumsalz nicht erhalten werden. Ebensowenig konnte eine solche Verbindung des Pinakolins mit Phenylhydrazin, das man als salzsaures Salz in schwach essigsaurer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat in den von Emil Fischer angegebenen Verhältnissen[1]) bald in der Wärme, bald in der Kälte auf das letztere hat einwirken lassen, erhalten werden. Oxydationsversuche haben wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Materials zu einem über allen Zweifel erhabenen Resultat bislang nicht geführt.

Zum Schluss sage ich Hrn. Professor J. Wislicenus für das freundliche Entgegenkommen und die Unterstützung, die er mir während meines Aufenthalts in seinem Laboratorium gewährt hat, meinen aufrichtigen Dank.

Posen, den 26. Mai 1886.

319. M. Lesnik und M. Nencki: Ueber das Verhalten des α- und des β-Naphtols im Organismus.

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

Bekanntlich wird das dem Organismus zugeführte Phenol grösstentheils als Phenolätherschwefelsäure $C_6H_5O.SO_3H$ ausgeschieden. Ein Theil des Phenols wird weiter zu Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt, welche ebenfalls den Thierkörper als Aetherschwefelsäuren verlassen. Wie Schmiedeberg[2]) ferner vor einigen Jahren gezeigt

[1]) Diese Berichte XVII, 573.

[2]) Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmakolog. Bd. 14, S. 307, 1881.

hat, wird ein geringer Theil des dem Organismus zugeführten, oder in ihm entstandenen Phenols auch in Verbindung mit der von ihm entdeckten Glycuronsäure als Phenylglycuronsäure ausgeschieden. Die letztere Säure entsteht hauptsächlich dann, wenn die Menge der disponiblen Schwefelsäure im Thierkörper geringer ist, als die des Phenols.

Ueber das Verhalten der beiden Naphtole im Organismus liegen nur bezüglich des β-Naphtols, das gegenwärtig in der Therapie, wenn auch beschränkte Anwendung findet, Angaben von J. Mauthner[1]) vor. Nach seinen Beobachtungen wird das β-Naphtol von Menschen als Aetherschwefelsäure ausgeschieden und kann durch Destillation des Harnes mit verdünnten Mineralsäuren und Ausziehen des Rückstandes mit Aether isolirt werden. Auch das Destillat des Harnes enthält β-Naphtol. Mauthner schliesst aus seinen Versuchen, dass aus dem β-Naphtol kein anderes Derivat im Körper entstehe.

Gelegentlich einer Untersuchung über das Verhalten einiger Säureester der Naphtole im Organismus, über welche später an einem anderen Orte berichtet werden soll, war es uns wünschenswerth zu wissen, wie viel von den eingegebenen Naphtolen resorbirt und durch den Harn ausgeschieden werden. Die Versuche wurden anfangs an einem, zu regelmässigem Harnlassen abgerichteten Hunde von 26 kg Körpergewicht, später auch an Menschen angestellt. Die Beobachtung von Mauthner, dass nach β-Naphtol die Aetherschwefelsäuren im Harne bedeutend vermehrt werden, haben wir auch bezüglich des α-Naphtols bestätigt. So enthielt die 24stündige Harnmenge des Hundes = 514 ccm vor der Eingabe von α-Naphtol SO_3 der Salze 2.21 g, SO_3 gepaart 0.1079 g oder im Verhältniss wie 20 : 1. Nach Eingabe von 3 g α-Naphtol waren in der 24stündigen Harnmenge = 430 ccm SO_3 der Salze 0.3315 g, SO_3 gepaart 0.85 g oder wie 0.39 : 1.

Bei diesen Versuchen fiel uns jedoch auf, dass selbst nach Dosen von 5 g Naphtol *pro die* mehrere Tage hinter einander der Harn des Hundes stets noch beträchtliche Mengen von Schwefelsäure in Form von Alkalisalz enthielt und auch bei dem Versuch, das naphtolschwefelsaure Kali aus dem Harne zu isoliren, nur geringe Mengen davon erhalten werden konnten. Da auch das Naphtol als solches nur in minimalen Quantitäten aus den Aetherextracten erhältlich war, so lag die Vermuthung nahe, dass die Naphtole noch in einer anderen Form den Organismus verlassen müssen. Nach einigen Versuchen fanden wir auch sehr bald, dass die Hauptmengen des dem Körper einverleibten α- und β-Naphtols nicht als Aetherschwefelsäuren, sondern als die respectiven Naphtolglycuronsäuren ausgeschieden werden. Die Isolirung dieser Säuren aus dem Harne ist sehr einfach und basirt

[1]) Maly's Jahresbericht für 1881, S. 230.

auf der Unlöslichkeit der Bleisalze der beiden Naphtolglycuronsäuren im Wasser. Der nach Eingabe von α- oder β-Naphtol in den nächsten 30 Stunden gelassene Harn wird mit Bleiessig vollkommen ausgefällt, der entstandene Bleiniederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, auf Fliesspapier an der Luft getrocknet, sodann mit überschüssiger Salzsäure (spec. Gew. 1.12) zu einem Brei angerührt und mit Aether extrahirt. Die abgehobene ätherische Schicht hinterlässt nach Abdestilliren des Aethers einen syrupösen Rückstand, der nach Eingabe von β-Naphtol durch Zusatz von etwas Wasser in wenigen Minuten zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Abscheidung der α-Naphtolglycuronsäure geht etwas langsamer vor sich, doch krystallisirt auch diese Säure nach etwa 24stündigem Stehen ziemlich vollständig aus.

Die abfiltrirten und zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle der β-Naphtolglycuronsäure werden zunächst durch Schütteln mit Chloroform, worin sie nur spurenweise löslich sind, von etwas beigemengtem Naphtol befreit. Durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle werden sie dann in farblosen, oft mehrere Centimeter langen Nadeln erhalten. Die lufttrockenen Krystalle sind nach der Formel $C_{16}H_{16}O_7 + 2H_2O$ zusammengesetzt. Bei 100° oder schon nach längerem Liegen über Schwefelsäure verliert die Säure ihr Krystallwasser vollständig. 0.5347g der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° 0.054g oder 10.10 pCt. und 0.2256g der bei 100° getrockneten Säure gaben 0.4974g Kohlensäure und 0.1091g Wasser oder 60.12 pCt. Kohlenstoff und 5.37 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ verlangt 60.0 pCt. Kohlenstoff und 0.5 pCt. Wasserstoff.

Die β-Naphtolglycuronsäure ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, viel leichter in heissem und wird deshalb mit Vortheil durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. In Alkohol und Aether ist sie leichter löslich. Durch Mineralsäuren — Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure — wird sie in Naphtol und Glycuronsäure gespalten. Sie ist optisch wirksam und linksdrehend. Im Mittel aus mehreren Bestimmungen haben wir den specifischen Drehungswinkel $\alpha = -88°$ gefunden. Im Capillarröhrchen schmilzt sie bei 150°. An der Luft werden die farblosen Krystalle allmählich gelb.

Das Calciumsalz ist in Wasser leicht löslich und enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser. Bei 100° bis zu constantem Gewichte getrocknet, verliert es die Hälfte des Krystallwassers. 0.2863g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.0140g an Gewicht, entsprechend 4.88 pCt. Die Formel $C_{16}H_{15}caO_7 + 2H_2O$ verlangt für den Gewichtsverlust von einem Krystallwasser 4.8 pCt. 0.2723g des bei 100° getrockneten Kalksalzes enthielten 0.0199g Calciumoxyd = 5.2 pCt. Calcium. Die Formel $C_{16}H_{15}caO_7 + H_2O$ verlangt 5.60 pCt. Calcium. Aehnlich wie vom Hunde wird auch vom Menschen

das eingenommene β-Naphtol hauptsächlich in Verbindung mit Glycuronsäure ausgeschieden. Die aus Menschenharn nach gleichem Verfahren erhaltene β-Naphtolglycuronsäure erwies sich als mit der aus dem Hundeharn dargestellten identisch.

Die nach Eingabe von α-Naphtol in dem Harn auftretende α-Naphtolglycuronsäure krystallisirt ebenfalls in langen, farblosen Nadeln. In Wasser ist sie leichter löslich als die β-Säure. Sie schmilzt bei 202—203°. Durch Mineralsäuren wird sie ebenfalls in Glycuronsäure und α-Naphtol gespalten. Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Säure ergab uns folgende Zahlen: 0.2284 g Substanz gaben 0.503 g Kohlensäure und 0.1094 g Wasser oder 60.06 pCt. Kohlenstoff und 5.32 pCt. Wasserstoff.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten dieser Säure gegen concentrirte Schwefelsäure. Wässerige Lösung von α-Naphtolglycuronsäure mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, färbt sich intensiv smaragdgrün. Die Reaction gelingt am besten in der Weise, dass man die Lösung der Säure aus einem Reagensröhrchen ausgiesst und zu der im Röhrchen zurückbleibenden Spur Flüssigkeit ungefähr einen Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure zufliessen lässt. Die Farbe erscheint besonders schön an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeitsschichten. Die Farbe ist nicht lange beständig und geht allmählig in ein schmutziges Graugrün über. Da Spuren der α-Naphtolglycuronsäure auch in Chloroform löslich sind, so wird die Chloroformlösung, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, ebenfalls grün. Eine wässerige Lösung der β-Naphtolglycuronsäure in gleicher Weise behandelt, zeigt an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten schön blaugrüne Färbung. Gleichzeitig wird die obere wässerige Schicht milchig. Beim Schütteln der Flüssigkeit färbt sich alles schmutzig grün.

Diese Reaction ist deshalb von Interesse, weil vor Kurzem Prof. Penzoldt[1]) in Erlangen die gleiche Erscheinung am Harn nach Naphtalingebrauch beobachtet hat. Penzoldt theilt mit, dass schon nach 1 g Naphtalin menschlicher Harn, in obiger Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, sich schön grün färbt, welche Farbe später in ein schmutziges Grau- oder Braungrün übergehe.

Benzol wird im Organismus zu Phenol und in geringen Mengen zu Brenzcatechin und Hydrochinon oxydirt. Die Erwartung war daher naheliegend, dass das Naphtalin im Organismus zu Naphtol oxydirt und als α-Naphtolglycuronsäure ausgeschieden werde, welche letztere Säure die Ursache der grünen Färbung des Harnes durch concentrirte Schwefelsäure sein müsste. Die Verhältnisse sind jedoch nicht so einfach. Sowohl menschlicher wie Hundeharn nach Eingabe von 3—5 g

[1]) Arch. f. experiment. Pathol. u. Pharmak. Bd. 21, S. 34.

α-Naphtol färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nur vorübergehend, im Momente der Berührung der beiden Flüssigkeiten, grünlich, welche Farbe aber sofort, namentlich beim Schütteln einer tief violetten Platz macht. Harn nach β-Naphtol in gleicher Weise behandelt wird nur braunroth gefärbt. Wir werden das Verhalten des Naphtalins im Thierkörper genauer untersuchen und hoffen auf Grund der mit den Naphtolen gesammelten Erfahrungen die Ausscheidungsformen des Naphtalins ermitteln zu können.

Nach längerem Gebrauch von α- und namentlich β-Naphtol färbt sich der Harn dunkel und sind darin die Naphtolharne den »Carbolharnen« ähnlich. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass ein Theil der eingegebenen Naphtole im Organismus zu Dioxynaphtalinen oxydirt wird, deren Lösungen, so namentlich des α-Dioxynaphtalins, sich an der Luft rasch schwärzen. Die Ausscheidungsformen der Naphtole sind daher die gleichen wie die des Phenols. Der Unterschied besteht wesentlich darin, dass das Phenol hauptsächlich als Aetherschwefelsäure, die Naphtole als Glycuronsäuren ausgeschieden werden.

Bern, im Juni 1886.

---

320. Edv. Hjelt: Einwirkung von Schwefelsäure auf Phtalalkohol.

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

Das Verhalten der zweiwerthigen Alkohole, in welchen die Hydroxyle durch mehrere Kohlenstoffatome von einander getrennt sind, bei Einwirkung wasserentziehender Mittel ist noch sehr unvollständig bekannt. Die Bildung des Hexylenpseudoxyds[1]) aus dem entsprechenden Glycol, sowie Erdmann's[2]) Untersuchungen über Isocymolactoïd und Lipp's[3]) über *m*-Hexylenglycol machen es wahrscheinlich, dass alle die Glycole, in welchen die Hydroxyle durch vier oder fünf Kohlenstoffatome getrennt sind, leicht Wasser abgeben unter Bildung innerer Anhydride. Phtalalkohol gehört seiner Zusammensetzung nach zu dieser Klasse von Glycolen. Es schien mir deswegen von Interesse, sein Verhalten bei Einwirkung von Schwefelsäure zu untersuchen.

---

[1]) Würtz, Jahresb. 1864, 515; Jekyll, Zeitschr. f. Chem. 1871, 36.
[2]) Ann. d. Chem. 228, 183.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3275.

Phtalalkohol wird bekanntlich von concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt. Versetzt man aber Phtalalkohol mit Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt ist, so löst er sich klar auf. Erwärmt man die Lösung, so wird sie bei 70° trübe, und binnen Kurzem bildet sich eine harte, hornartige Masse, welche sich sehr schwer pulverisiren lässt. Wendet man einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure (20 Theile Säure auf 1 Theil Alkohol) an, so erhält man die Verbindung in Form eines feinen, gelblichen Pulvers. Dieses wird abfiltrirt, mit Sodalösung gekocht und dann mit warmem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Dieser Körper, welcher ganz homogen aussieht, ist vollkommen unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Anilin u. s. w. Mit Natronlauge kann er gekocht werden, ohne sich zu verändern. Von concentrirter Schwefelsäure wird er roth gefärbt. Er schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur unter Verkohlung. Es wurden eine Menge Analysen mit diesem Präparat, aus fünf verschiedenen Darstellungen, gemacht.

	a	b			c		d	e	
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	
H	6.45	6.46	6.33	6.28	6.4	6.62	6.61	6.47	pCt.
C	76.3	78.35	78.06	78.59	81.6	82.02	80.15	76.60	»

Die Analysen zeigen, dass der Körper entweder nicht ganz homogen ist, oder dass die bei verschiedenen Darstellungen erhaltenen Producte nicht völlig identisch sind. Jedenfalls hat Wasserabspaltung stattgefunden.

	Phtalalkohol $C_8H_{10}O_2$ fordert	Anhydrid C_8H_8O fordert
C	70.00	80.00 pCt.
H	7.25	6.66 »

Die Eigenschaften der Verbindung lassen keinen Zweifel darüber, dass sie sehr hochmolecular ist. Es entstehen vielleicht zugleich mehrere einander ähnliche Anhydride. Grimaux [1]) hat bei Einwirkung von Wasser auf Xylylenbromid bei 200° einen Körper erhalten, welcher offenbar mit dem von mir dargestellten identisch ist. Er giebt ihm auf Grund einer Analyse, welche 81.11 pCt. Kohlenstoff und 6.33 pCt. Wasserstoff gab, die Formel $(C_8H_8O)n$.

Das Entstehen dieses Körpers erinnert sehr an die Bildung des Saliretins aus Saligenin.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure und Essigsäureanhydrid auf Saligenin entstehen nämlich feste Anhydride von ver-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 343.

schiedener Zusammensetzung, $C_{14}H_{14}O_3$ [1]), $C_{28}H_{26}O_5$ [2]), $C_{56}H_{50}O_9$ [3]), welche alle Saliretin genannt werden.

Es schien wahrscheinlich, dass der feste Körper nicht direct aus Phtalalkohol entsteht. Bei Einwirkung von Schwefelsäure beobachtete man nämlich zuerst eine Trübung in Folge Abscheidung eines Oeles, welches jedoch bald in den festen Körper übergeht. Es gelang mir einige Male, wenn die Temperatur der Reactionsmasse nicht viel über 70° stieg, die Einwirkung bei diesem Stadium abzubrechen. Mit Aether wurde das Oel der Flüssigkeit entzogen.

Bei Abdampfen des Aethers hinterblieb das Oel als ein dickflüssiger, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Syrup. Nach dem Trocknen bei 70° wurden zwei Proben aus verschiedenen Darstellungen analysirt.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{16}H_{18}O_3$
C	74.55	75.02	74.4 pCt.
H	7.09	6.81	6.97 »

Die Verbindung scheint somit durch Austritt eines Moleküles Wasser aus zwei Molekülen Alkohol entstanden zu sein. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie roth gefärbt und mit verdünnter Schwefelsäure (2 : 1) erwärmt, geht sie in festes Anhydrid über.

Der feste Körper ist überhaupt sehr resistenzfähig. Von einem stark schwefelsäurehaltigen Chromsäuregemisch wird er sehr langsam oxydirt. Es entsteht eine amorphe, erst bei sehr hoher Temperatur schmelzende Säure. Auch von Chamäleonlösung wird er nur schwierig angegriffen. Hierbei entsteht eine geringe Menge einer krystallisirten Säure, welche sich wie Phtalsäure verhält. Concentrirte Salpetersäure führt ihn in eine Nitrosäure über.

Bei dieser Untersuchung, welche fortgesetzt wird, ist Hr. stud. Lisitzin mir behülflich gewesen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Helsingfors, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Kraut, Ann. Chem. Pharm. 156, 123.
[2]) Gerhardt, Ann. chim. phys. [3], 7, 215.
[3]) Beilstein und Seelheim, Ann. Chem. Pharm. 117, 83.

321. Feodor Just: Synthesen in der Chinolinreihe.

[III. Abhandlung.]

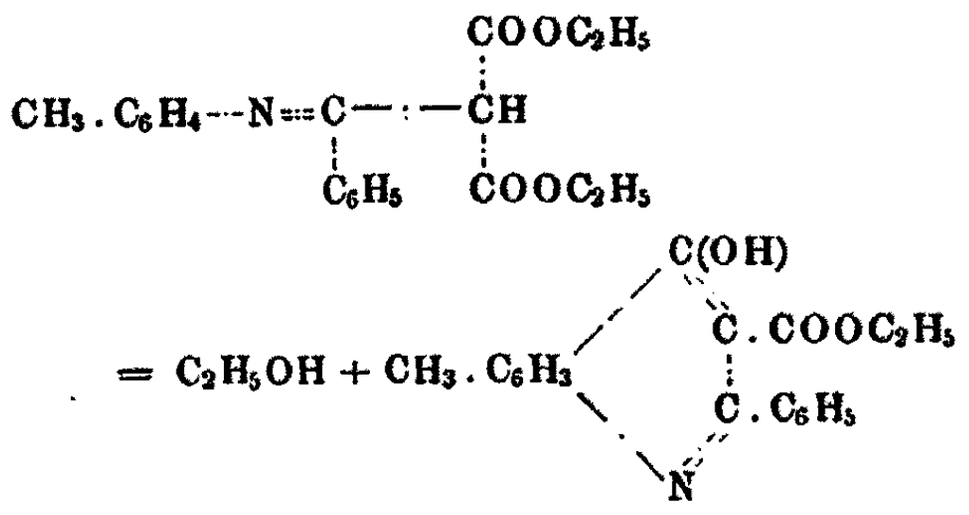
(Eingegangen am 7. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten unter dem gleichen Titel erschienenen Abhandlung[1]) habe ich die Vermuthung ausgesprochen, es möge sich die am genannten Orte näher gekennzeichnete Synthese von Chinolinderivaten aus Imidchloriden und den Metallverbindungen der Malonsäure- bezw. Acetessigester dazu eignen, beliebig substituirte Abkömmlinge des Chinolins direct, d. h. ohne Zuhülfenahme der fertigen Base, darzustellen.

Ich habe seitdem die neue Methode nach verschiedenen Richtungen auf ihre allgemeine Anwendbarkeit theils selbst geprüft, theils *mit gütiger Genehmigung* des Hrn. Prof. Wislicenus durch eine Anzahl Studirender im hiesigen Laboratorium prüfen lassen. Ueber die einzelnen Arbeiten soll nach Massgabe ihrer Vollendung Mittheilung gemacht werden.

Toluchinolinderivate.

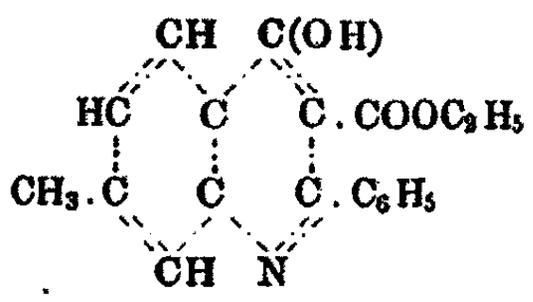
Nachdem sich herausgestellt hatte, dass das Benzanilidimidchlorid mit Hülfe des Natriummalonsäureesters in vollkommen glatter Weise in ein Chinolinderivat überführbar ist, lag nichts näher als die Reaction mit den Imidchloriden der drei isomeren Benzoyltoluidine zu versuchen. In der That entstehen aus diesen, wenn die Producte ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäureester erhitzt werden, unter Abspaltung von Alkohol drei (resp. vier) isomere Toluchinolinderivate nach dem Schema:

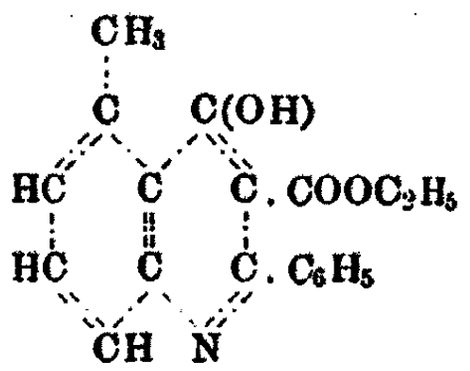


---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2635.

Es muss einstweilen noch dahin gestellt bleiben, ob das aus dem Metatolilbenzenylmalonsäureester[1]) entstehende Condensationsproduct ein einheitlicher Körper ist oder ob analog der von La Coste beobachteten Bildung zweier Chlorchinoline[2]) aus Metachloranilin nach der Glycerinreaction ein Gemenge zweier verschiedener Metatoluchinoline vorliegt:

I. 

II. 

Das der Formel I entsprechende wäre das gewöhnliche Metaderivat, während die durch das Schema II formulirte Verbindung die Methylgruppe in jener Stellung besitzt, welche nach O. Fischer's Vorschlag als ana-Stellung bezeichnet werden kann.

Derivate des Paratoluchinolins.

α-Phenyl-*β*-carboxäthyl-*γ*-oxyparatoluchinolin.

Wird das Rohproduct der Wechselwirkung zwischen Benzoylparatoluididimidchlorid und Natriummalonsäureester (Paratolilbenzenylmalonsäureester)[3]) im Oelbade erhitzt, so spaltet sich, sobald die Temperatur des Bades auf etwa 160° gestiegen ist, unter starkem Schäumen Alkohol ab, während der Rückstand krystallinisch erstarrt.

Das Reactionsproduct ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, aus dem es nach einmaligem Umkrystallisiren in farblosen, langen, feinen Nadeln erhalten wird, die bei 236° schmelzen und zu der Formel der erwarteten Verbindung passende Zahlen liefern:

---

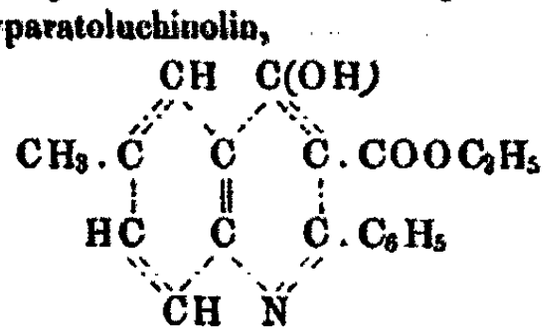
[1]) Um in Einklang zu bleiben mit der für den Rest $C_6H_5 . N=$ gebräuchlichen Bezeichnung »Anil«, habe ich (diese Berichte XIX, 985) die Reste $C_6H_4(CH_3) . N=$ und $C_{10}H_7 . N=$ mit den Namen »Tolil« und »Naphtil« belegt, eine Bezeichnungsweise, die auch in einer demnächst im Journal für prakt. Chemie erscheinenden Abhandlung des Hrn. Voigt gebraucht worden ist. In Folge eines Druckfehlers ist statt dessen in meiner Abhandlung: »Ueber einige neue Imidchloride und über die Producte ihrer Umsetzung mit Natriummalonsäureester« »Tolyl« und »Naphtyl« zu lesen.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2940.

[3]) Diese Berichte XIX, 985.

	Ber. für $C_{19}H_{17}O_3N$	Gefunden I.	II.
C	74.26	74.19	— pCt.
H	5.53	5.68	— »
N	4.56	—	4.66 »

Seiner Entstehung nach kann der Körper nur das α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxyparatoluchinolin,



sein. In seinem chemischen Verhalten stimmt derselbe vollkommen mit dem aus Benzanilidimidchlorid erhaltenen Chinolinabkömmling überein.

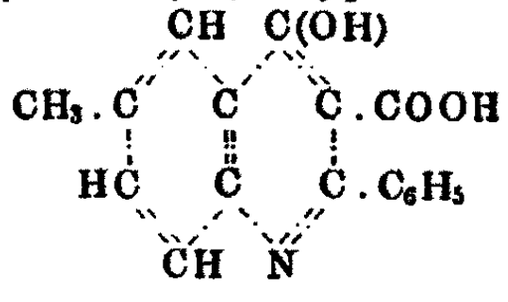
Der Körper ist die Carboxäthylverbindung eines Chinophenols und besitzt demzufolge sowohl die Eigenschaften einer Basis als auch eines Phenols.

Er löst sich in concentrirter Salzsäure unter Bildung einer durch Wasser leicht zersetzlichen Chlorwasserstoffverbindung, deren salzsaure Lösung auf Zusatz von Platinchlorid ein aus Alkohol in rothgefärbten, derben Prismen erhältliches Platindoppelsalz liefert. Durch längeres Kochen mit Kali- oder Natronlauge tritt Verseifung zu dem der Säure des Esters entsprechenden Kalium- oder Natriumsalze ein.

α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxyparatoluchinolin.

Die dem Ester correspondirende Säure gewinnt man leicht, wenn man denselben mit einem Ueberschusse von Kalilauge (1 : 4) längere Zeit kocht und die Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure ansäuert. Es bildet sich auf diese Weise ein aus feinen Nadeln bestehender voluminöser, schneeweisser Niederschlag. Um ihn vollständig von unangegriffenem Ester zu befreien, wurde er auf einem Filter gesammelt, in kohlensaurem Natron gelöst und aus der filtrirten Lösung mit Salzsäure wieder ausgefällt. In Wasser, Alkohol und Aether beinahe unlöslich, wird die entstandene Säure von heissem Eisessig ziemlich reichlich aufgenommen. Sie schmilzt unter starker Kohlensäureentwicklung und hat der Analyse zufolge die Zusammensetzung des

α-Phenyl-β-carboxyl-γ-oxyparatoluchinolins,



	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	73.12	73.45	73.28	pCt.
H	4.65	4.82	4.79	»

Sie löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien auf. Mit wenig Wasser und kohlensaurem Kalk, Baryt oder Strontian erhitzt, treibt sie deren Kohlensäure aus und bildet wohlcharakterisirte Salze.

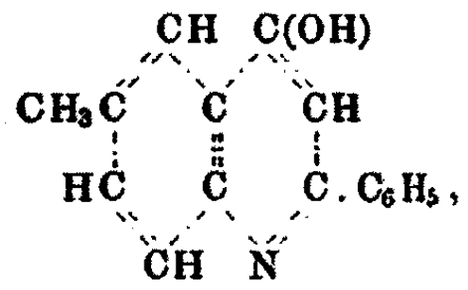
Die vom überschüssigen Ammoniak befreite Lösung des Ammonsalzes giebt schwer lösliche Niederschläge mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, salpetersaurem Silber, Kupfersulfat, Bleiacetat, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul.

Ihre Löslichkeit in Salzsäure deutet andererseits darauf hin, dass trotz der vorhandenen Carboxyl- und Hydroxylgruppe die basischen Eigenschaften noch nicht ganz verloren gegangen sind.

Durch Erhitzen der Säure im Oelbade auf etwa 250° kann genau ein Molekül Kohlensäure abgespalten werden.

Dabei bildet sich das

α-Phenyl-γ-oxyparatoluchinolin,



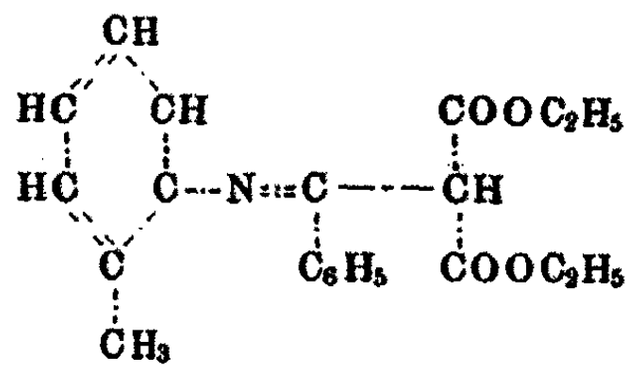
welches in ebenso vortheilhafter Weise aus dem Ester durch Erhitzen desselben mit mässig concentrirter Salzsäure im Rohr auf ca. 150° und Zerlegung des unter Verseifung der Carboxäthylgruppe und unter gleichzeitiger Kohlensäureabspaltung gebildeten salzsauren Salzes mit kohlensaurem Natron gewonnen werden kann.

Wie der Ester und die Säure, so zeigt auch das Oxychinolin neben den Eigenschaften einer Basis die eines Phenols. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge wird es beim Einleiten von Kohlensäure schon wieder niedergeschlagen.

Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es glänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 291°.

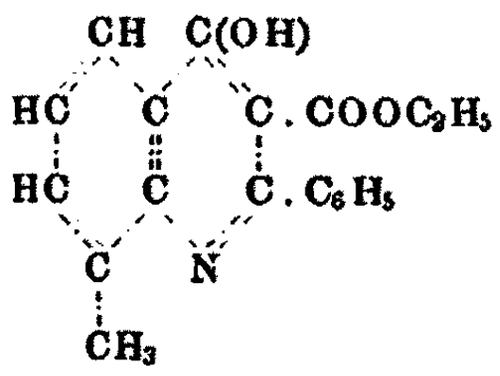
Ber. für $C_{16}H_{13}ON$		Gefunden I.	II.	
C	81.70	81.42	—	pCt.
H	5.53	5.78	—	»
N	5.95	—	6.23	»

Aus dem bereits früher[1]) beschriebenen Producte der Reaction zwischen Benzoylorthotoluididimidchlorid auf Natriummalonsäureester



entsteht nach den Versuchen des Hrn. B. Werner beim Erhitzen auf 170° unter Eliminirung eines Moleküls Alkohol ein bei 208.5° schmelzendes Condensationsproduct, welches als das

α-Phenyl-β-carboxäthyl-γ-oxyorthotoluchinolin,



anzusprechen ist. Ausführliche Mittheilung über die von ihm dargestellten Derivate des Orthotoluchinolins wird Hr. Werner an anderem Orte erfolgen lassen.

Leipzig, Chem. Laborat. des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

[1]) Diese Berichte XIX, 985.

322. Werner Kelbe und Karl Pathe: Ueber die Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der Pseudocumolsulfosäure, und über das Tetramethylbenzol, $C_6H_2(CH_3)_4$ (1 : 2 : 3 : 4).

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

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

Die Pseudocumolsulfosäure wurde zum Theil nach den Angaben Jacobsen's dargestellt, zum Theil von Langfeld und Reuter in Bramow bei Rostock bezogen.

Die durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure vollkommen von Schwefelsäure befreite Säure schmilzt ohne Zersetzung [1]) bei 111—112° C. und lässt sich noch 8—10° über den Schmelzpunkt erhitzen, ohne in Schwefelsäure und Pseudocumol zu zerfallen. Zu ihrer näheren Charakterisirung wurden einige Salze und ihr Amid dargestellt.

Baryumsalz, $(C_6H_2(CH_3)_3SO_3)_2Ba + H_2O$. In Wasser schwer lösliche, glänzend weisse Blättchen.

0.8343 g lieferten 0.3514 g $BaSO_4$.

0.909 g verloren bei 140—150° C. 0.03 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.773	24.765 pCt.
H_2O	3.255	3.300 »

Natriumsalz. Aus verdünnterer Lösung entstehen durchsichtige Blättchen mit $5H_2O$, die an der Luft leicht verwittern, und in das auch aus concentrirter Lösung krystallisirende, aus mattweissen Blättchen bestehende Salz mit $1H_2O$ übergehen.

$C_6H_2(CH_3)_3SO_3Na + 5H_2O$. 1.072 g lieferten 0.2375 g Na_2SO_4. 1.335 g verloren bei 130—140° 0.388 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Na	7.371	7.176 pCt.
H_2O	28.846	29.063 »

$C_6H_2(CH_3)_3SO_3Na + H_2O$. 0.9675 g lieferten 0.289g Na_2SO_4. 1.1015 g verloren bei 130—140° 0.084 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Na	9.583	9.676 pCt.
H_2O	7.500	7.626 »

[1]) Vergl. Jacobsen, »über die Sulfosäuren der isomeren Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.« Ann. Chem. Pharm. 146, 92.

Kaliumsalz, $C_6H_2(CH_3)_3SO_3K + H_2O$. In Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen. 0.9275 g gaben 0.3105 g K_2SO_4. 1.3115 g verloren bei 130—140° 0.0955 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
K	15.235	15.007 pCt.
H_2O	7.031	7.281 »

Silbersalz, $C_6H_2(CH_3)_3SO_3Ag + H_2O$. In Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

I. 0.654 g gaben 0.2855 g AgCl.
II. 0.927 g gaben 0.404 g AgCl.
1.5385 g verloren bei 130—140° 0.088 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Ag	33.231	32.856	32.800 pCt.
H_2O	5.538	5.719	»

Pseudocumolsulfamid[1]), $C_6H_2(CH_3)_3SO_2NH_2$. In Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt es in Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen dicken Prismen. Schmelzpunkt 175—176° C.

Die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Pseudocumolsulfosäure

wurde in verschiedener Weise versucht:

I. 50 g Pseudocumolsulfosäure wurden in 1.5 Liter Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Brom (in concentrirter Salzsäure gelöst) versetzt und bei 0—8° stehen gelassen. Es entstand bald eine milchige Trübung, und später ein dicker Niederschlag. Das Brom war nach etwa 8 Tagen verschwunden.

II. 50 g Sulfosäure wurden in nur 500 g Wasser gelöst. Das Brom (in concentrirter Salzsäure gelöst) wurde bei Zimmertemperatur tropfenweise unter kräftigem Schütteln zugegeben, und war nach 12 Stunden absorbirt.

III. 50 g Sulfosäure wurden wieder in 500 g Wasser gelöst, die Lösung aber auf dem Wasserbade erwärmt. Das Brom wurde sofort absorbirt.

Durch Ausschütteln der bromirten Lösungen mit Aether wurden in jedem Fall 32 g Brompseudocumol erhalten.

Demnach sind bei jedem Versuch 76 pCt. der angewandten Sulfosäure durch Brom und Wasser in Brompseudocumol und Schwefelsäure gespalten.

---

[1]) Jacobsen, Ann. Chem. Pharm. 184, 185.

Das so erhaltene Brompseudocumol schmilzt, nachdem es durch Umkrystallisiren gereinigt ist, bei 73° C. und siedet bei 226 bis 228° C. Es bildet glänzend weisse Blättchen. Es ist identisch mit dem, welches Beilstein und Kögler[1]) beschrieben und dem die Constitution $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r$ zukommt.

Die Pseudocumolsulfosäure, aus der es entstanden ist, hat die Constitution $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3H$, in ihr steht also die Sulfogruppe an derselben Stelle, wie in dem Brompseudocumol das Brom. Die Entstehung des bei 73° schmelzenden Brompseudocumols beweist demnach, dass das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängte, an die Stelle derselben getreten ist.

Dinitrobrompseudocumol, $C_6\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r . \overset{3}{N}O_2 . \overset{6}{N}O_2$, entsteht, wenn das bei 73° schmelzende Brompseudocumol in einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst wird. Schon beim Erkalten krystallisirt ein Theil aus dem Säuregemisch aus. Durch Fällen mit Wasser, Waschen mit Sodalösung, Trocknen und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde es in Gestalt schwach gelber, mikroskopischer Täfelchen, die in kaltem Alkohol beinahe unlöslich, in heissem schwer, in Benzol leicht löslich sind, rein erhalten. Schmelzpunkt 213—214° C.

0.4915 g lieferten 42 ccm Stickstoff bei 5° C. und 736.2 mm Barometerdruck. 0.5775 g lieferten 0.3805 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden
N	9.688	10.121 pCt.
Br	27.682	28.037 »

Mononitrobrompseudocumol, $C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{B}r . NO_2$, entsteht, wenn das bei 73° schmelzende Brompseudocumol unter geringer Kühlung in rauchender Salpetersäure gelöst wird. Neben wenig des Dinitrobrompseudocumols entsteht vorwiegend die Mononitroverbindung. Nadeln. In Benzol leicht, in Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt 191—192°.

0.670 g lieferten bei 11° C. und 737 mm Bar. 36.1 ccm Stickstoff.

Brompseudocumolsulfosäure,

$$C_6H . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{3}{B}r . \overset{5}{S}O_3H + 1\frac{1}{2}H_2O.$$

Indem das Brom im Verein mit Wasser derartig auf den grössten Theil der Pseudocumolsulfosäure einwirkt, dass derselbe in Schwefelsäure und Brompseudocumol umgewandelt wird, wirkt es auf den

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 323.

kleineren Theil so ein, dass Benzolwasserstoff durch Brom ersetzt wird. Dadurch entsteht eine Brompseudocumolsulfosäure, in der das Brom nothwendig eine andere Stelle einnehmen muss, als in dem bei 73° schmelzenden Brompseudocumol. Das aus dieser Sulfosäure durch Ersetzung der Sulfogruppe durch Wasserstoff entstehende Brompseudocumol muss von dem bei 73° schmelzenden verschieden sein.

Die Erfahrung hat gelehrt, dass durch die Gegenwart der Sulfogruppe die Substitution von Wasserstoff durch Brom in der Regel derartig beeinflusst wird, dass das Brom in der Metastellung zur Sulfogruppe in den Benzolkern eintritt. In der Pseudocumolsulfosäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3H$, ist aber nur noch eine solche Stelle frei, nämlich (3). Es liess sich erwarten, dass eben dort die Ersetzung des Wasserstoffes durch Brom stattfinden würde, dass demnach eine Brompseudocumolsulfosäure von oben angedeuteter Constitution entstehen würde. Diese Erwartung hat sich insofern bestätigt, als das aus dieser Brompseudocumolsulfosäure abgespaltene Brompseudocumol sich in das Tetramethylbenzol: $C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 \overset{4}{C}H_3$, überführen liess.

Um die Brompseudocumolsulfosäure zu gewinnen, wurde die wässrige Lösung, welche sich über dem durch die Einwirkung des Broms auf die Lösung der Pseudocumolsulfosäure entstandenen Brompseudocumol befand, abfiltrirt und eingedampft. Beim Erkalten schied sich die Säure in langen, breiten Nadeln aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit mässig concentrirter Salzsäure gewaschen und aus derselben Salzsäure (2 Vol. concentrirter HCl + 1 Vol. H_2O) umkrystallisirt. Durch Stehenlassen über Kalihydrat wurden sie von Wasser und Salzsäure befreit.

Farblose, breite Nadeln. Schmelzpunkt 116° C.

I. 0.6615 g lieferten 0.406 g AgBr.

II. 0.9665 g lieferten 0.589 g AgBr.

3.3015 g verloren zuerst bei 100° 0.2755 g H_2O, und dann bei 110—115° getrocknet 0.3125 g H_2O, zuletzt hatte eine geringe Zersetzung stattgefunden.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Br	26.143	26.117	25.932 pCt.
H_2O	8.823	8.345	9.465 »

Natriumsalz, $C_6H(CH_3)_3Br . SO_3Na + H_2O$. Weisse, glänzende Nadeln. In Wasser schwer, in Alkohol leichter löslich.

I. 1.7445 g gaben 0.385 g Na_2SO_4.

II. 0.780 g gaben 0.172 g Na_2SO_4.

1.3045 g verloren bei 120—135° 0.077 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Na	7.21	7.149	7.141	pCt.
H_2O	5.642	5.902		»

Kaliumsalz, $C_6H_2(CH_3)_3BrSO_3K + H_2O$. Blättchen oder breite Nadeln.

1.522 g gaben 0.3965 g K_2SO_4. 1.4835 g verloren bei 120 bis 130° 0.084 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden	
K	11.642	11.677	pCt.
H_2O	5.373	5.662	»

Baryumsalz, $(C_6H_2(CH_3)_3BrSO_3)_2Ba + H_2O$. Entsteht durch Ausfällen der Lösung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum. Weisses, aus mikroskopischen Täfelchen bestehendes Pulver. In kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser und verdünntem Alkohol sehr schwer löslich.

I. 0.7475 g lieferten 0.245 g $BaSO_4$.
II. 0.8145 g lieferten 0.267 g $BaSO_4$.

1.2325 g verloren bei 200—210°, ohne dass das Salz sich bräunte, 0.034 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Ba	19.268	19.271	19.274	pCt.
H_2O	2.531	2.758		»

Bleisalz, $(C_6H_2(CH_3)_3BrSO_3)_2Pb + 3H_2O$. Aus der Lösung der freien Säure mittelst Bleiacetat als unlöslicher Niederschlag erhalten. Unter dem Mikroskop aus kleinen Nadeln bestehend.

I. 0.703 g gaben 0.2625 g $PbSO_4$.
II. 0.9805 g gaben 0.367 g $PbSO_4$.
I. 0.9805 g verloren bei 130—140° 0.059 g H_2O.
II. 1.028 g verloren bei 130—140° 0.062 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Pb	25.336	25.509	25.571	pCt.
H_2O	6.609	6.017	6.031	»

Silbersalz, $C_6H_2(CH_3)_3BrSO_3Ag + H_2O$. Grosse, weisse, perlmutterglänzende Blättchen. In Wasser und verdünntem Alkohol gleich schwer löslich.

I. 0.7675 g gaben 0.270 g AgCl.
II. 0.807 g gaben 0.2835 g AgCl.
1.185 g verloren bei 120—130° 0.0585 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Ag	26.732	26.476	26.439	pCt.
H_2O	4.455	4.937		»

Brompseudocumolsulfamid, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\,.\,\overset{3}{B}r\,.\,S\overset{5}{O}_2NH_2$. Aus starkem Alkohol lange, feine, zu grossen Warzen vereinigte Nadeln, aus verdünntem Alkohol kleine Wärzchen. Schmelzpunkt 187—188° C.

Die aus 0.432 g entwickelte Menge Ammoniak bedurfte 1.62 ccm Normalschwefelsäure zu ihrer Neutralisation.

	Berechnet	Gefunden
N	5.036	5.250 pCt.

Brompseudocumol, $C_6H_2\,.\,(\overset{1}{C}H_3)_3\,.\,\overset{3}{B}r$, wurde erhalten durch Zersetzung der Brompseudocumolsulfosäure, $C_6H_2\,.\,(\overset{1}{C}H_3)_3\,.\,\overset{3}{B}r\,.\,\overset{5}{S}O_3H$, mit überhitztem Wasserdampf bei 200 bis 215° C.

Farbloses, beinahe geruchloses Oel. Siedepunkt 226—229° C.

I. 0.7355 g lieferten 0.6915 g AgBr.

II. 0.4065 g lieferten 0.3825 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Br	40.201	40.008	40.048	pCt.

Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure lieferte dieses Brompseudocumol wieder dieselbe Sulfosäure, aus der es abgespalten war.

Dinitrobrompseudocumol, $C_6\overset{1}{C}H_3\,.\,\overset{2}{C}H_3\,.\,\overset{3}{B}r\,.\,\overset{4}{C}H_3\,.\,\overset{5}{N}O_2\,.\,\overset{6}{N}O_2$. Brompseudocumol wurde unter Abkühlung in einem Gemisch aus gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst. Es schieden sich gelbgefärbte Krystalle aus. Diese wurden abfiltrirt, mit Natriumcarbonatlösung und dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt.

Lange, schwach gelb gefärbte Nadeln, in heissem Alkohol schwer, in kaltem fast unlöslich. Schmelzpunkt 180—181° C.

0.4425 g gaben 36.75 ccm Stickstoff bei 16.4° und 752.5 mm Bar.

0.6815 g gaben 0.4515 g AgBr.

	Berechnet	Gefunden	
N	9.688	9.568	pCt.
Br	27.682	28.191	»

Tetramethylbenzol, $C_6H_2\,.\,\overset{1}{C}H_3\,.\,\overset{2}{C}H_3\,.\,\overset{3}{C}H_3\,.\,\overset{4}{C}H_3$.

In einem Gemisch von Brompseudocumol und Jodmethyl blieb Natrium bei gewöhnlicher Temperatur blank. Auch bei längerem Kochen des mit Aether verdünnten Gemisches mit Natrium wurde das letztere

nur langsam angegriffen. Die Darstellung des Tetramethylbenzols wurde deshalb bei höherer Temperatur ausgeführt. 100 g Brompseudocumol, 120 g Jodmethyl, 500 g Benzol und 50 g Natrium wurden 12 Stunden lang im Autoclaven auf 150° erhitzt. Der Druck nahm ganz allmählich zu und stieg zuletzt auf 8—9 Atmosphären. Nach dem Erkalten wurden die Kohlenwasserstoffe von den Salzen abgegossen und die letzteren mit Benzol nachgewaschen.

Durch fractionirte Destillation wurde eine Flüssigkeit erhalten, die zwischen 170 und 210° siedete. Um daraus das Tetramethylbenzol rein zu gewinnen, wurde sie in concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit dem dritten Theil ihres Volums an Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirte eine Sulfosäure aus. Dieselbe wurde abgesaugt, in viel Wasser gelöst und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Seiner geringen Löslichkeit in Wasser wegen, eignet sich das Baryumsalz aber nicht gut zur Isolirung der Tetramethylbenzolsulfosäure, es wurde deshalb durch Kochen mit Natriumcarbonat in das Natriumsalz verwandelt.

Tetramethylbenzolsulfosaures Natrium, $C_6H(CH_3)_4SO_3Na + H_2O$. In Wasser leicht lösliche, haarfeine Nadeln.

I. 1.290 g gaben 0.372 g Na_2SO_4.

II. 1.0015 g gaben 0.2825 g Na_2SO_4.

1.8145 g verloren bei 140—150° 0.1345 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Na	9.055	9.333	9.137 pCt.
H_2O	7.087	7.412	»

Tetramethylbenzolsulfamid, $C_6H(^{1}CH_3)(^{2}CH_3)(^{3}CH_3)(^{4}CH_3)SO_2NH_2$. Dicke, harte Prismen, die zu Warzen zusammentreten. In kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem sehr schwer, in Alkohol leicht und in Benzol sehr leicht löslich. Besonders schön krystallisirt es aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol. Schmelzpunkt 177°.

1.0635 g lieferten 66 ccm Stickstoff bei 14.5° und 738 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
N	6.573	7.063 pCt.

Das reine Tetramethylbenzol wurde aus dem reinen Natriumsalz mittelst überhitzten Wasserdampfes abgespalten. 62 g dieses Salzes lieferten 30 g Tetramethylbenzol. Es ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die zwischen 170 und 190° siedete.

Für diesen nichts weniger als constanten Siedepunkt haben wir einstweilen noch keine Erklärung.

0.2405 g lieferten 0.7875 g CO_2 und 0.2255 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	89.552	89.303 pCt.
H	10.448	10.418 »

Versuche, das Dibromtetramethylbenzol darzustellen, haben noch zu keinem endgültigen Resultat geführt. Wir erhielten ein Product, das schon bei 190° zu schmelzen begann. Je öfter dasselbe umkrystallisirt wurde, desto höher stieg auch der Schmelzpunkt, mit ihm zugleich merkwürdigerweise aber auch der Bromgehalt. Der Schmelzpunkt war schliesslich fast der des Tribrompseudocumols. Das sieht fast so aus, als hätten wir ein Gemisch von Tetramethylbenzol und Pseudocumol in den Händen gehabt. Darauf scheint auch der Siedepunkt des erhaltenen Kohlenwasserstoffes hinzudeuten. Aber das Tetramethylbenzol war ja aus einem reinen Salz dargestellt.

Jacobsen giebt in seiner Mittheilung (diese Berichte XIX, 1209) an, dass er durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das reine Durol zwei Pseudocumolsulfosäuren erhalten habe.

Wenn das der Fall ist, so lässt sich auch denken, dass bei der Abspaltung des Tetramethylbenzols aus seiner Sulfosäure durch überhitzten Wasserdampf ebenfalls ein Theil desselben in Pseudocumol übergegangen ist. Weitere Untersuchungen müssen diese Frage noch beantworten.

Einstweilen scheint es uns aber sicher zu sein, dass das von uns dargestellte Tetramethylbenzol nicht das von P. Jannasch[1]) erhaltene Isodurol ist. Herr Dr. P. Jannasch hatte die Güte, uns einige von seinen Präparaten zu überlassen, und aus diesen stellten wir das Sulfamid dar. Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in langen, feinen Nadeln auskrystallisirt. Dieses Amid schmolz bei 142—143°. Jacobsen[2]) giebt für das von ihm dargestellte Isodurolsulfamid den Schmelzpunkt 118° an. Der Schmelzpunkt des aus unserem Trimethylbenzol dargestellten Sulfamides liegt bei 177°. Diese Beobachtung wäre aber auch wieder unrichtig nach den Beoachtungen Jacobsen's[3]), wenn wir annehmen, dass unser Tetramethylbenzol mit dem Prehnitol Jacobsen's identisch ist. Weitere Unterschungen müssen auch hier Klarheit schaffen.

Brompseudocumolsulfosäure,

$$C_6H.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{5}{B}r.S\overset{6}{O}_2OH + 2H_2O,$$

entsteht beim Auflösen des bei 75° schmelzenden Brompseudocumols in schwach rauchender Schwefelsäure. Sie wurde rein erhalten durch

[1]) Diese Berichte XIX, 1218.
[2]) Diese Berichte XIX, 1223.
[3]) Diese Berichte XIX, 1209 und 1218.

Zersetzung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure. Sie krystallisirt aus Salzsäure (2 Vol. conc. HCl + 1 Vol. H_2O) in harten, luftbeständigen Nadeln. Sie wird bei 105° weich, schmilzt aber erst vollständig bei 121°.

1.9485 g verloren bei sechstägigem Trocknen im Dampfbade 0.225 g H_2O.

I. 0.710 g lieferten 0.4265 g AgBr und 0.544 g $BaSO_4$.

II. 0.5965 g lieferten 0.3575 g AgBr und 0.452 g $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
S	10.159	10.521	10.407	pCt.
Br	25.397	25.563	25.504	»
H_2O	11.428	11.547		»

Brompseudocumolsulfamid, $C_6H(\overset{1}{C}H_3)_3\overset{2}{\overset{4}{}}\overset{5}{Br}.\overset{6}{S}O_2NH_2$. Aus Alkohol glänzende, lange, feine, sich zu grossen Büscheln vereinigende Nadeln. Schmelzpunkt 183—184°.

Das aus 0.34 g entwickelte Ammoniak neutralisirte 12 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden	
N	5.036	5.941	pCt.

Kaliumsalz, $C_6H(CH_3)_3.Br.SO_3K + H_2O$. Farblose glänzende Blättchen, in Wasser ziemlich schwer löslich.

0.9745 g lieferten 0.2455 g K_2SO_4.

2.448 g verloren bei 120—135° 0.138 g H_2O.

Das aus 1.298 g durch Natriumamalgam abgespaltene Brom wurde durch 38.4 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung gefällt.

	Berechnet	Gefunden	
K	11.642	11.293	pCt.
H_2O	5.373	5.637	»
Br	23.881	23.668	»

Natriumsalz, $C_6H(CH_3)_3.Br.SO_3Na + H_2O$. Mikroskopische Täfelchen. In kaltem Wasser schwer löslich.

I. 1.046 g lieferten 0.2295 g Na_2SO_4.

II. 0.8625 g lieferten 0.191 g Na_2SO_4.

1.824 g verloren bei 120—130° 0.108 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Na	7.210	7.107	7.174	pCt.
H_2O	5.642	5.948		»

Baryumsalz, $(C_6H(CH_3)_3.Br.SO_3)_2Ba + ^1/_2H_2O$. Aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Ausfällen mit Chlorbaryum gewonnen. In Wasser fast unlösliches, weisses Pulver.

0.670 g lieferten 0.220 g $BaSO_4$.
1.5405 g verloren bei 120—130° 0.022 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Ba	19.515	19.306 pCt.
H_2O	1.282	1.428 »

Kupfersalz, $(C_6H(CH_3)_3 . Br . SO_3)_2Cu + 4H_2O$. Grosse, schwach blau gefärbte Blätter, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

1.047 g lieferten 0.120 g CuO.
1.2855 g verloren bei 120—130° 0.131 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Cu	9.117	9.139 pCt.
H_2O	10.419	10.194 »

Wenn die Sulfogruppe neben Brom in den Benzolkern eintritt, so nimmt sie erfahrungsgemäss in der Regel die Para- oder wenn diese besetzt ist die Orthostellung ein. Daraus hatten wir einstweilen auf die Constitution der eben beschriebenen Brompseudocumolsulfosäure geschlossen. Diese Annahme ist durch die Arbeit Jacobsen's [1]) bestätigt. Wenn aus dieser Brompseudocumolsulfosäure das Brom entfernt und durch Wasserstoff ersetzt wird, so muss die Pseudocumolsulfosäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . S\overset{6}{O}_2OH$, entstehen.

Das Natriumsalz der Brompseudocumolsulfosäure wurde in verdünnter, alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht. Nach einigen Tagen wurde die über dem Quecksilber stehende Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Das nach Abdestilliren des Alkohols zurückbleibende Natriumsalz wurde wieder in Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Chlorbaryum in das Baryumsalz verwandelt, welches dann durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wurde. Durch diese Umwandlung in das Baryumsalz wurden geringe Mengen noch unverändert gebliebener gebliebener Brompseudocumolsulfosäure vollständig entfernt, weil deren Baryumsalz in Wasser sehr schwer löslich ist.

Pseudocumolsulfosaures Baryum, $(C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3 . S\overset{0}{O}_3)_2Ba + H_2O$. In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen.

I. 0.859 g lieferten 0.358 g $BaSO_4$.
II. 0.820 g lieferten 0.350 g $BaSO_4$.
1.2675 g verloren bei 150—160° 0.0425 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	24.774	24.504	25.081 pCt.
H_2O	3.255	3.353	»

[1]) Diese Berichte XIX, 1218.

Pseudocumolsulfosaures Natrium, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\,.\,\overset{6}{S}O_3Na + H_2O$. In heissem Wasser leicht lösliche Nadeln.

I. 0.970 g gaben 0.2875 g Na_2SO_4.
II. 0.654 g gaben 0.196 g Na_2SO_3.
0.8745 g verloren bei 140—150° 0.071 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Na	9.583	9.598	9.708 pCt.
H_2O	7.500	8.176	»

Pseudocumolsulfonsaures Kalium, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\,.\,\overset{6}{S}O_3K + H_2O$. Dem Natriumsalz ähnlich.

0.8075 g lieferten 0.271 g K_2SO_4.
0.7415 g verloren bei 140—15° 0.0565 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
K	15.235	15.044 pCt.
H_2O	7.031	7.619 »

Pseudocumolsulfosaures Silber, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\overset{6}{S}O_2Ag + H_2O$. In Wasser schwer lösliche, weisse Blättchen.

0.5925 g lieferten 0.266 g AgCl.
0.549 g verloren bei 130—140° 0.029 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Ag	33.231	33.788 pCt.
H_2O	5.538	5.282 »

Pseudocumolsulfamid, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\overset{6}{S}O_2NH_2$, wurde erhalten durch Entbromen des Brompseudocumolsulfamids, $C_6H(\overset{1}{C}H_3)\,.\,\overset{5}{Br}\,.\,\overset{6}{S}O_2NH_2$, mit Natriumamalgam. In verdünntem Alkohol leicht, in Wasser schwer lösliche Warzen oder zu Büscheln vereinigten Nadeln. Besonders schön krystallisirt es aus einem Gemisch von gleichen Theilen Benzol und Alkohol, und zwar in dicken Prismen. Schmelzpunkt 178—179°.

I. 0.496 g gaben 32 ccm Stickstoff bei 11° und 737 mm Bar.
II. 0.430 g gaben 28.4 ccm Stickstoff bei 14.5° und 738 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
N	7.035	7.445	7.507 pCt.

Aus der Pseudocumolsulfosäure, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)_3\,.\,\overset{6}{S}O_3H$, lässt sich vielleicht durch Einwirkung von Brom und Wasser das kürzlich von

Jacobsen [1]) beschriebene dritte Brompseudocumol, $C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{C}H_3).\overset{6}{B}r$, erhalten.

Anmerkung. Vorstehender Bericht ist ein Auszug aus der Dissertation des Hrn. K. Pathe, welche der philosophischen Facultät der Universität Freiburg schon während der Osterferien vorlag. Während sich die Arbeit im Druck befand, erschienen die Abhandlungen Jacobsen's [2]), in denen derselbe zum Theil dieselben Gegenstände beschreibt, wie wir. Wir haben trotzdem keinen Anstand genommen unsere Arbeit zu veröffentlichen, weil wir zum Theil auf anderem Wege zu den beschriebenen Verbindungen gelangten, als Jacobsen, und weil unsere Angaben nicht überall mit denen Jacobsen's übereinstimmen.

Karlsruhe, im Juni 1886.

---

323. W. Alexejew: Eine neue Einrichtung zur Bestimmung des Wärmewerthes der Steinkohlen im Calorimeter.

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

Nachdem durch die bekannten Arbeiten von Scheurer-Kestner die Unzulänglichkeit der analytischen Daten zur Berechnung der Verbrennungswärmen der Steinkohlen festgestellt wurde, erfordert nun die Frage einer practischen Methode zur directen Bestimmung derselben eine rasche Lösung. Ausser den Versuchen, die auf der Münchener Station im Grossen angestellt wurden und keine streng wissenschaftliche Bedeutung haben konnten, da dieselben keinen Begriff über die vollständige Verbrennungswärme der Steinkohlen geben, haben viele Personen calorimetrische Versuche angestellt, z. B. die bekannten Arbeiten von HHrn. Fischer, Schwackhöfer u. s. w. Die Verbrennungsapparate, welche diese Gelehrten benutzt haben, sind aber sehr complicirt, die Benutzung derselben ziemlich schwierig und die Berechnung der Resultate erfordert viele Correctionen, die recht bedeutend sind.

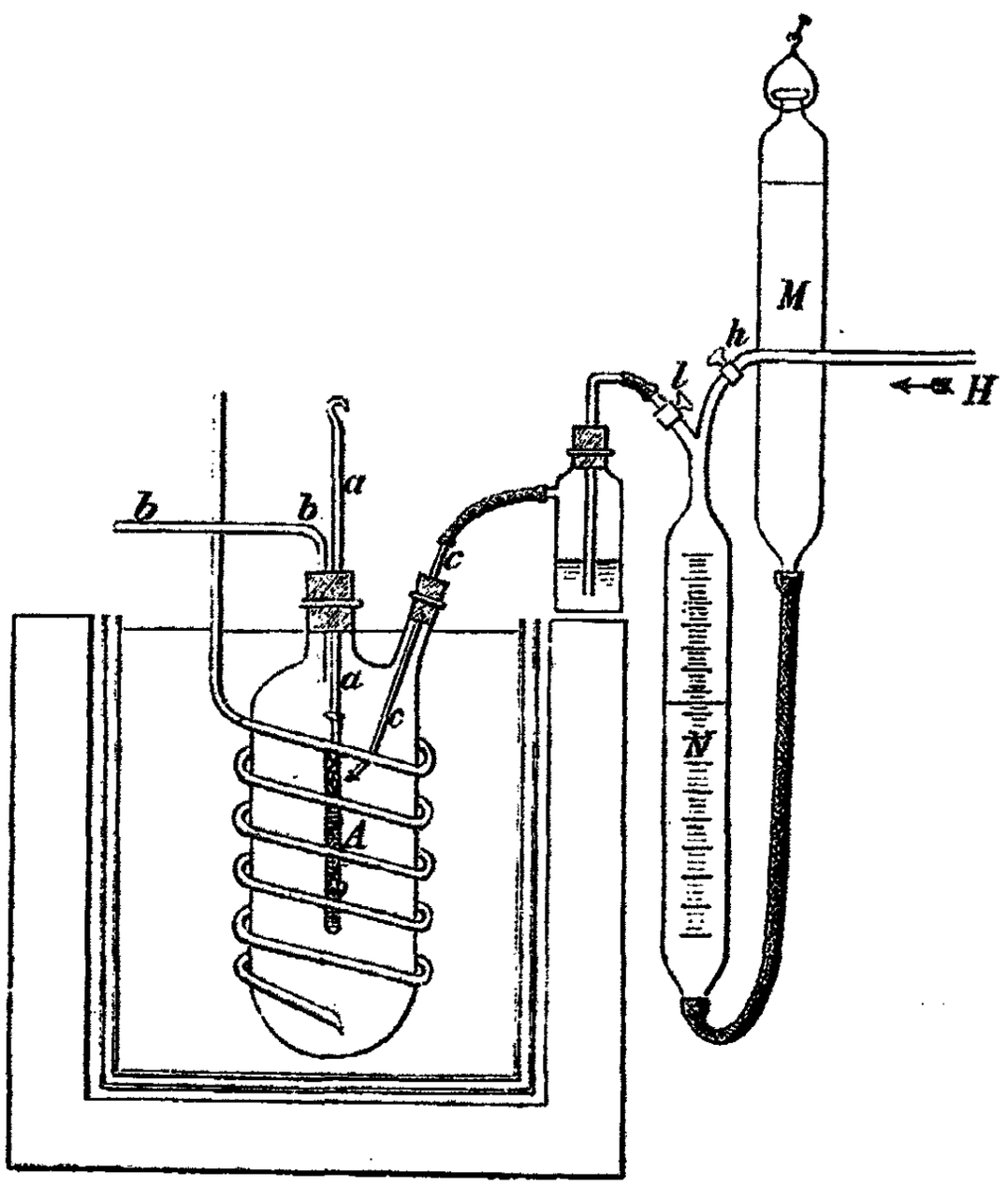
Es scheint mir daher nicht überflüssig, wenn ich hier eine Beschreibung meines Apparates mittheile, den ich seit einiger Zeit im Laboratorium des Berg-Instituts zu St. Petersburg construirt habe

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1223.

[2]) Diese Berichte XIX, 1209 und 1218.

und der recht befriedigend seinen Zweck erfüllt. Bekanntlich liegen die Schwierigkeiten bei Verbrennung der Steinkohle in der Beobachtung des Verbrennungsprocesses, im Anzünden der Kohle und in der gleichmässigen, vollständigen Verbrennung derselben. Daher habe ich zuerst die unsichtbare Metallkammer, welche die genannten Autoren gebraucht haben, durch eine gläserne ersetzt und zwar durch die chambre de combustion, welche Hr. Berthelot angewandt und in seinem Essai de mecanique chimique T. I, p. 246, beschrieben hatte; zweitens nehme ich die Kohle nicht in Pulverform, sondern in kleinen Körnern und bringe dieselben in eine Platindrahtnetzhülse, und drittens lege ich über die Kohle ein wenig Platinschwamm, womit ich den Wasserstoffstrahl anzünde, der wiederum die Kohle entzündet.



Die Einrichtung des Apparates ist aus beiliegender Zeichnung ersichtlich. Die oben genannte Hülse *A* mit Kohle hängt an einem

dünnen Glasstab *a*, welcher durch den Kork der centralen Oeffnung einer gewöhnlichen Glaskammer mit Schlangenabführungsrohr durchgeht. Durch denselben Kork geht auch die Sauerstoffzuführungsröhre *b*. Die seitliche Tubulatur ist auch von einem Kork mit einem dünnen Glasrohr *c* verschlossen, welches mit einer Platinspitze am unteren Ende versehen ist und oben mit dem Wasserstoffgasometer *N* in Verbindung steht. Um die Kohle anzuzünden, öffnet man den Hahn *l* des Gasometers und richtet die Spitze der genannten Röhre auf den Platinschwamm, dadurch entzündet sich der Wasserstoff und theilt die Flamme der Kohle mit. Ist die Kohle einmal im Brennen, so dreht man den Hahn zu und liest das verbrauchte Wasserstoffvolumen ab, wobei natürlich das Wasser in beiden Gefässen *N* und *M* ins gleiche Niveau gebracht werden muss. Löscht aber die Kohle aus[1]), so lässt sie sich natürlich auf dieselbe Weise wieder anzünden. Zum Füllen des Gasometers dient der Hahn *h*, welcher mit einem constanten Wasserstoffentwickelungsappurate in Verbindung steht. Das zum Anzünden verbrauchte Wasserstoffvolum in Gramme umgerechnet und mit 34000 Cal. multiplicirt zeigt seine Verbrennungswärme an, welche von der im Calorimeter beobachteten in Abzug gebracht werden muss. Gewöhnlich schwankt sein Volum zwischen 20—40 ccm, was 1—1.5 pCt. der gesammten beobachteten Wärme entspricht.

Das Calorimeter ist das gewöhnliche Berthelot'sche aus dünnem Messing; es befindet sich in einem polirten Messingcylinder, welcher wiederum in dem doppelwandigen Gefäss mit Wasser steht, genau so, wie es bei Berthelot in seiner Mecanique chimique beschrieben ist. Das Calorimeter fasst 2500 ccm, eine Quantität, welche bei Anwendung eines helycoidalen Rührers und Schlangenrohres der Kammer vollständig genügt, um die gesammte in der Kammer erzeugte Wärme auf das Calorimeter zu übertragen. Die Temperatur wird von einem Bodin'schen Thermometer, in $^1/_{50}{}^0$ eingetheilt, gemessen. Um den Paralaxfehler zu vermeiden, geschieht das Ablesen durch eine Lupe, was die Temperatur bis zu 0.005^0 zu bestimmen gestattet. Die Erwärmung des Calorimeters schwankt zwischen 1.5^0 und 2.0^0, wodurch die Correctionen auf die Abkühlung nie mehr als 0.02^0 betragen. Die Temperaturbestimmung kann man also bis 0.01^0 genau feststellen, was also höchstens einem Fehler von 0.6 pCt. in der Wärmebestimmung entspricht, gewöhnlich ist der Fehler nur 0.2 pCt. Ist das Thermometer in $^1/_{20}{}^0$ eingetheilt, so werden die Bedingungen minder günstig, da man nicht mehr als 1000 ccm Wasser nehmen kann, wodurch die Correctionen und zugleich die Fehler bedeutend grösser werden. Die Correctionen auf die Abkühlung werden nach Regnault-

---

[1]) Dieses geschah bei mir bis jetzt noch kein einziges Mal.

Pfaundler ausgeführt, was nach den Versuchen von H. Lugininin[1]) vollständig genügend erscheint. Die Platinhülse hat 4—6mm Durchmesser und 4—5cm Höhe. Die Kohle zur Verbrennung wird in Körnern von 2.5—3.5 mm angewandt. Das Wasserstoffgasometer ist in Cubikcentimeter eingetheilt und seine Construction aus der Figur ersichtlich.

Die einzige Fehlerquelle besteht bei solchen Versuchen darin, dass nicht der ganze Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennt, sondern dass sich immer eine nachweisbare Quantität Kohlenoxyd bildet. Dieser Fehler ist aber dennoch gering, besonders bei meiner Einrichtung, wo die Kohle immer im Contact des Platinnetzes ist. Ich habe nie bei der nachträglichen Verbrennung der Gase durch Kupferoxyd über 0.01 g von Kohlensäure erhalten, was einem Fehler von 0.35 pCt. entspricht, daher findet bei meinen Versuchen diese Verbrennung der Gase nicht statt. Um die bei mir vorkommenden unbedeutenden Correctionen anschaulicher zu machen, führe ich hier als Beispiel die Verbrennung der Steinkohle aus Routschenkowo (Süd-Russland) an.

Gewicht der angewandten Substanz 0.529 g. Die Anfangstemperatur im Calorimeter betrug 14.778°. Zum Anzünden der Kohle wurden 36.4 ccm Wasserstoff verbraucht. Die Dauer der Verbrennung war 4 Minuten; 2 Minuten nach derselben zeigt das Thermometer eine constante Abkühlung von 0.005° pro Minute. Die Endtemperatur ist 16.46°; daraus berechnet sich die Correction auf die Abkühlung = 0.02° und das Steigen der Temperatur im Calorimeter auf = 1.702°. Wasser und Calorimeter mit Accessuaren, auf Wasser reducirt, betragen 2551 g, und der Wärmeeffect berechnet sich zu 4341.8 Cal., wovon 114.2 Cal., d. h. die Verbrennungswärme des verbrauchten Wasserstoffs in Abzug zu bringen ist. Somit erhält man bei der Verbrennung 7991 Cal. pro 1 g Kohle. Hr. Nikolaew, Laborant an unserem Institut, war so liebenswürdig, mir die Analyse dieser Steinkohle mitzutheilen, die ich hier anführe:

	I.	II.	III.	IV.
C	81.52	81.3	—	—
H	4.81	4.9	—	—
N	—	—	—	0.74
Wasser	—	—	1.7	—
Asche	0.73	0.73	—	—
O + N	12.94	13.07	—	—
	100.00			

[1]) Annales de chimie et de physique, 5. Serie, t. XXVII.

Daraus lässt sich nach der Dulong'schen Regel die Verbrennungswärme der Kohle zu 7699 Cal. berechnen.

Die übrigen Versuche, die ich angestellt habe, werde ich später in einer besonderen Abhandlung über die Wärmewerthe der russischen Steinkohlen mittheilen.

St. Petersburg, $\frac{3.\text{ Juni}}{21.\text{ Mai}}$ 1886.

324. Fr. Iwig und O. Hecht: Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kali. Erwiderung.

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere anspruchslose Mittheilung im 5. Hefte dieser Berichte S. 468, welche wir ausdrücklich als Nachtrag zu einer älteren Abhandlung (Diese Berichte XIV, 1760) bezeichnet hatten, veranlasste Hrn. F. W. Dafert (Diese Berichte XIX, 911) zu einer Kritik, welche wir, da sie grossentheils auf irriger Auffassung unserer Angaben beruht, nicht unerwidert lassen können.

Dass wir Dafert's Untersuchungen nicht erwähnten, hat nicht etwa darin seinen Grund, dass Dafert in seiner Mittheilung vom Jahre 1884 (Diese Berichte XVII, 227) unsere mehr als zwei Jahre vorher veröffentlichte Arbeit über denselben Gegenstand unbeachtet gelassen hatte, sondern nur darin, dass wir das von ihm angewandte Oxydationsverfahren *nicht kannten*, sonach auch nicht in der Lage waren, seine Resultate mit den unserigen vergleichen zu können. Die Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie, worin jenes Verfahren beschrieben sein soll, ist uns leider nicht zugänglich. Uebrigens war uns schon deshalb unmöglich, »unter den von Dafert angegebenen Umständen« zu arbeiten, weil unsere Arbeit bereits abgeschlossen war und gedruckt vorlag, ehe Dafert eine Zeile über diesen Gegenstand veröffentlicht hatte [1]).

[1]) Iwig's Dissertation, welche die ausführliche Beschreibung unserer sämmtlichen Versuche auf diesem Gebiete enthält, wurde anfangs Januar 1884 gedruckt; Dafert's erste Mittheilung steht im 1. Februarheft 1884 der Berichte.

Aus unserer ersten Mittheilung ist ersichtlich, dass es uns hauptsächlich um die bei der Oxydation des Mannits entstehenden Säuren zu thun war. Die von uns angewandte Menge des Oxydationsmittels entspricht etwa 5 Atomen verfügbaren Sauerstoffs auf 1 Molekül Mannit. Dass Dafert bei Anwendung von nur $^5/_4$ Atomen Oxydationssauerstoff einen Zucker erhalten konnte, halten wir durchaus nicht für unwahrscheinlich, zumal letzterer auf ähnliche Weise schon von Gorup-Besanez dargestellt worden ist. Auch haben wir nicht den geringsten Grund, die Richtigkeit von Dafert's interessanter Entdeckung, dass Mannitose mit Lävulose identisch sei, zu bezweifeln.

Die Möglichkeit, dass sich bei unseren Versuchen trotz der grösseren Menge des Oxydationsmittels ebenfalls etwas Lävulose gebildet habe, stellen wir nicht in Abrede. Zu der Behauptung, wir hätten die unter unseren Händen befindliche Lävulose durch das eingeschlagene Trennungsverfahren zersetzt, kommt Dafert aber nur auf Grund einer unrichtigen Wiedergabe unseres Verfahrens, indem er Operationen, welche bei verschiedenen Oxydationsversuchen vorgenommen wurden, so auffasst, als seien dieselben nach einander bei demselben Versuch zur Ausführung gekommen. Bei den in unserer jüngsten Mittheilung beschriebenen Versuchen, welche zur Auffindung der Erythritsäure führten, haben wir die vom Manganhyperoxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert, dann mit Calciumacetat Oxalsäure und Weinsäure ausgefällt, das Filtrat mit Bleiessig versetzt und nach Beseitigung des hierdurch entstandenen schwachen Niederschlags sofort mit einer grösseren Menge von Bleiacetat und Ammoniak gefällt. Nur dieser Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nur die Lösung *des erythritsauren Calciums auf dem Wasserbad eingedampft.* Dass dieses Verfahren zur Isolirung von Lävulose nicht geeignet war, geben wir gerne zu. Wir gingen eben anfangs von der vorgefassten Meinung aus, es mit einem dextroseähnlichen Zucker zu thun zu haben. Wenn bei unseren Versuchen Lävulose überhaupt vorhanden war (wogegen die optische Inactivität und Gährungsunfähigkeit der Lösung spricht), so ist sie wahrscheinlich bei der Fällung mit Bleiacetat und Ammoniak in Lösung geblieben.

Warum Dafert bestreitet, dass die Erythritsäure (deren Nachweis er nicht bezweifelt) ein Oxydationsproduct des Mannits sei, können wir eben so wenig verstehen, wie seine Gegnerschaft gegen unsere Bemerkung, dass bei der Bildung von Erythritsäure das Mannitmolekül zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom gespalten werde. Was soll durch die von Dafert vermissten quantitativen Versuche bewiesen werden, da wir ja gar nicht behauptet haben, dass sämmtlicher Mannit in dieser Weise oxydirt werde?

Die von Dafert und von uns erhaltenen Resultate ergänzen sich gegenseitig. Dafert erhielt durch gemässigte Oxydation des Mannits Lävulose [1]):

$$CH_2OH\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CH_2OH + O$$
$$= CH_2OH\cdots CO\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CH_2OH + H_2O.$$

Börnstein, Herzfeld und Winter (Diese Berichte XVIII, 3353; XIX, 390), sowie Hönig (Diese Berichte XIX, 171) bekamen Trihydroxybuttersäure (Erythritsäure) bei der Oxydation der Lävulose:

$$CH_2OH\cdots CO\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CH_2OH + O_2$$
$$= CH_2OH\cdots CO_2H + CO_2H\cdots CHOH\cdots CHOH\cdots CH_2OH.$$

Wir erhielten schon früher durch kräftigere Oxydation des Mannits Erythritsäure neben Oxalsäure. Es scheint uns, dass diese auf verschiedenen Wegen erhaltenen Resultate sehr gut unter einander harmoniren.

Würzburg, im Mai 1886.

---

325. Emil Fischer: Synthese von Indolderivaten.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 9. Juni.)

Die Verbindungen der Brenztraubensäure mit den secundären, aromatischen Hydrazinen verwandeln sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure unter Abspaltung von Ammoniak in alkylirte Indolcarbonsäuren [2]). Diese merkwürdige Synthese schien indessen auf die genannten Producte beschränkt zu sein; denn die Verbindung der Brenztraubensäure mit dem primären Phenylhydrazin und die viel zahlreicheren Hydrazinderivate der anderen Ketonsäuren oder der gewöhnlichen Ketone werden beim Erwärmen mit verdünnten Säuren entweder in ihre Componenten gespalten oder gar nicht verändert. Durch Anwendung des Chlorzinks als Ammoniak bindenden Mittels ist es mir im vorigen Winter gelungen, jene Schwierigkeit zu beseitigen, und eine Methode für die Darstellung von Indolderivaten auszuarbeiten, welche durch Mannichfaltigkeit der Anwendung, Bequemlichkeit der Ausführung und Ergiebigkeit ausgezeichnet ist.

---

[1]) Vergl. Kiliani, Diese Berichte XIX, 221.

[2]) E. Fischer und O. Hess, diese Berichte XVII, 559.

Dieselbe ist brauchbar für die primären und secundären aromatischen Hydrazine, ferner für alle gesättigten Ketone und Ketonsäuren, welche neben dem Carbonyl- ein Methyl oder Methylen enthalten, und endlich für alle Aldehyde, welche neben der Aldehydgruppe ein Methylen enthalten.

Die Reaction verläuft stets im gleichen Sinne. Der äussere Stickstoff der Hydrazingruppe tritt als Ammoniak aus, der zweite Stickstoff vereinigt sich mit dem Kohlenstoff der ursprünglichen Carbonyl- oder Aldehydgruppe und die benachbarte Methyl- oder Methylengruppe greift in den Benzolkern ein.

Zur näheren Erläuterung des Vorganges wähle ich folgende Beispiele:

1) $C_6H_5 . N_2H : C\langle^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_4\langle^{CH}_{NH}\rangle C{-}CH_3 + NH_3$

Acetonphenylhydrazin — Methylketol.

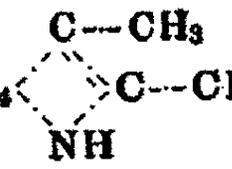
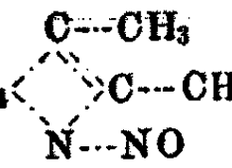
2) $C_6H_5 . N_2H : C\langle^{CH_2 . CH_3}_{CH_3} = C_6H_4\langle^{C{-}CH_3}_{NH}\rangle C{-}CH_3 + NH_3$

Methyläthylketonphenylhydrazin — Dimethylindol.

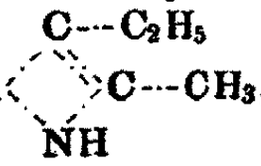
3) $C_6H_5 . N_2H : CH{-}CH_2{-}CH_3 = C_6H_4\langle^{C{-}CH_3}_{NH}\rangle CH + NH_3$

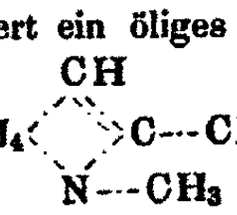
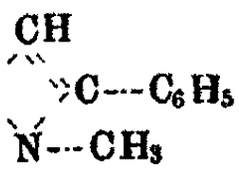
Propylidenphenylhydrazin — Skatol.

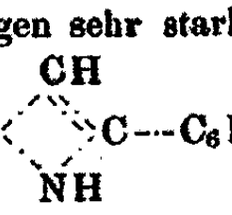
4) $C_6H_5N{-}N : C\langle^{CH_3}_{CH_3} = C_6H_4\langle^{CH}_{N}\rangle C{-}CH_3 + NH_3$
$\quad\quad\quad

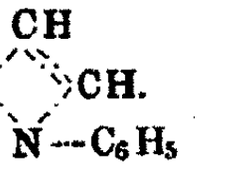
Dimethylindol,  Dasselbe entsteht unter ähnlichen Bedingungen aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit dem Methyläthylketon. Schmelzpunkt 106°. Die ganz reine Verbindung zeigt die bekannte Fichtenholzreaction nicht. Durch salpetrige Säure wird sie glatt in das Nitrosamin,  verwandelt, welches bei der Behandlung mit Zinnchlorür wieder Dimethylindol liefert.

Neben dem Dimethylindol entsteht bei der Chlorzinkschmelze ein anderes Indolderivat, welches den Fichtenspahn stark roth färbt und wahrscheinlich das dem Methylketol entsprechende Aethylindol ist.

Methyläthylindol,  entsteht aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit dem Methylpropylketon, ist flüssig, destillirt unzersetzt und liefert ein öliges Nitrosamin.

Dimethylindol,  und Methylphenylindol,  (beide von Hrn. Degen untersucht), entstehen aus den Verbindungen des Methylphenylhydrazins mit dem Aceton und Acetophenon. Das erstere schmilzt bei 56°, das zweite bei 100—101°. Beide zeigen sehr stark die Fichtenspahnreaction.

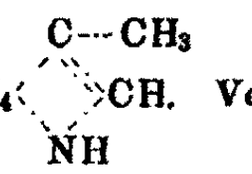
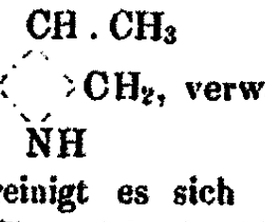
Phenylindol,  Dasselbe wird in nahezu quantitativer Ausbeute aus dem Acetophenonphenylhydrazin beim Erhitzen mit Chlorzink auf 180° gewonnen. Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit dem kürzlich von A. Pictet[1]) beschriebenen α-Phenylindol und isomer mit dem von Hess und mir[2]) dargestellten

Phenylindol, 

[1]) Diese Berichte XIX, 1063.
[2]) Diese Berichte XVII, 568.

Diphenylindol,  (von Hrn. A. Schlieper untersucht). Dasselbe entsteht sehr leicht aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit dem Desoxybenzoïn sowohl beim Erhitzen mit Chlorzink als auch beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure. Es schmilzt bei 122—123°, destillirt unzersetzt, ist geruchlos und giebt keine Fichtenspahnreaction.

Indole aus den Aldehyden.

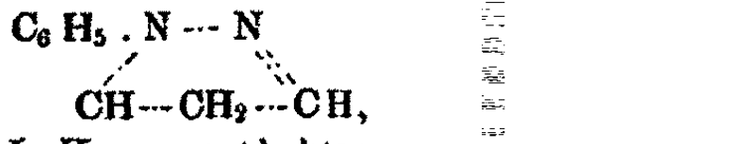
Skatol,  . Vermischt man Propylidenphenylhydrazin, welches sehr leicht aus der Base und Propylaldehyd erhalten wird, mit der gleichen Menge Chlorzink, so erfolgt in der Regel schon ohne Wärmezufuhr eine lebhafte Reaction, welche in einigen Minuten beendet ist. Durch Destillation der Schmelze mit Wasserdampf wird das Skatol isolirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroïn gereinigt. Die Ausbeute beträgt ungefähr $^1/_3$ vom Gewichte des angewandten Hydrazinderivates. Durch diese Methode wird das Skatol ein leicht zugängliches Product und ich habe deshalb Hrn. Wenzing veranlasst, dasselbe ausführlicher zu untersuchen. Durch nascirenden Wasserstoff wird es ebenso leicht wie das Methylketol in die Hydroverbindung,  , verwandelt, welche bei 226—227° siedet. Mit Salzsäure vereinigt es sich zu einer krystallisirenden Verbindung $(C_9H_9N)_2HCl$, welche in Alkohol leicht, in Wasser und Aether dagegen unlöslich ist. Mit Brom behandelt, liefert es ebenfalls krystallinische Substitutionsproducte, und durch salpetrige Säure wird es zum Unterschiede von Methylketol und Indol in ein gewöhnliches Nitrosamin verwandelt, welches bei niederer Temperatur erstarrt und bei der Behandlung mit Reductionsmitteln wieder Skatol liefert.

Das reinste Skatol besitzt den von Nencki angegebenen Schmelzpunkt 95° (uncorr.) und einen starken fäcalartigen Geruch.

Homologe des Skatols entstehen aus den Hydrazinderivaten des Valeraldehyds und Oenanthols. Mit der Darstellung des entsprechenden Phenylderivats aus Phenylacetaldehyd ist Herr Haupt beschäftigt.

Anders verhalten sich die ungesättigten Aldehyde, z. B. das Acroleïn. Dasselbe verbindet sich sehr energisch mit dem Phenylhydrazin

und aus dem öligen Reactionsproduct lässt sich ein prachtvoll krystallisirender Körper abscheiden, welcher aus gleichen Molekülen der Base und des Aldehyds gebildet ist und die Formel $C_6H_5 . N_2H . C_3H_4$ besitzt. Die Verbindung, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn Knoevenagel untersucht habe, ist indessen kein einfaches Condensationsproduct und giebt deshalb in der Chlorzinkschmelze kein Indolderivat. Sie enthält aller Wahrscheinlichkeit nach einen aus 2 Stickstoff und 3 Kohlenstoff bestehenden Ring:

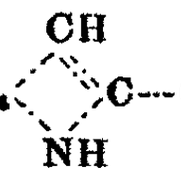


und steht in naher Beziehung zu den von Herrn L. Knorr entdeckten Pyrrazolen.

Das Homologe dieses Acroleïnderivats entsteht aus Phenylhydrazin und Mesityloxyd und ist wie jenes eine unzersetzt flüchtige Base.

Die Entstehung solcher Producte aus den Hydrazinen und den ungesättigten Aldehyden oder Ketonen scheint eine allgemeine Reaction zu sein. Wir werden dieselbe verfolgen und auf die ungesättigten Säuren, Alkohole und Halogenderivate ausdehnen.

Indole aus den Ketonsäuren.

Indolcarbonsäure, 

Alle Versuche, das Indol selbst aus dem Aethylidenphenylhydrazin[1]) mit Hülfe von Chlorzink zu gewinnen, sind bisher erfolglos geblieben. Dagegen entsteht dasselbe in kleiner Menge aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure beim Erhitzen mit Chlorzink auf 195—200°. Glatter verläuft die Synthese bei dem Methyl- oder Aethylester dieser Säure, wobei die Ester der Indolcarbonsäure entstehen. Diese Operation erfordert jedoch besondere Vorsichtsmassregeln.

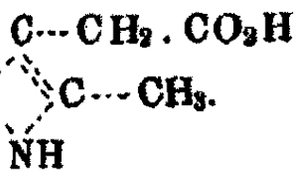
Die Indolcarbonsäure krystallisirt in feinen langen Nadeln, ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Sie schmilzt nicht ganz constant gegen 200° unter geringer Gasentwicklung, sublimirt dabei zum Theil in feinen, glänzenden Blättchen; ein anderer Theil zerfällt in Kohlensäure und Indol.

Auf demselben Wege hoffe ich aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit der Propionylameisensäure die von den Herren Salkowski unter den Fäulnissproducten des Eiweiss aufgefundene Skatolcarbonsäure[2]) zu gewinnen.

---

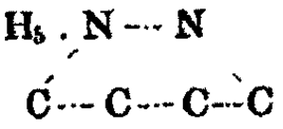
[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 136.

[2]) Zeitschr. für physiol. Chem. IX, S.

Methylindolessigsäure, 

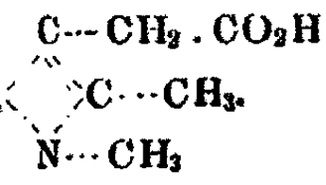
Die Phenylhydrazinlävulinsäure, deren Existenz ich früher[1]) kurz erwähnt, entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen von Säure und Base in essigsaurer Lösung. Sie hat die Formel:

$$C_6H_5 . N_2H : C\begin{matrix}CH_3\\ CH_2 . CH_2 . CO_2H,\end{matrix}$$

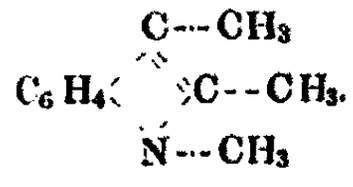
schmilzt bei 108° und wird durch Mineralsäuren leicht in die Componenten gespalten. Beim Erhitzen auf 170° verwandelt sie sich glatt in das Anhydrid, $C_{11}H_{12}N_2O$, welches bei 107° schmilzt, unzersetzt destillirt und wahrscheinlich einen aus 2 Stickstoff und 4 Kohlenstoff bestehenden Ring:  enthält.

Um die Bildung dieses Anhydrids zu vermeiden, schmilzt man zur Umwandlung in das Indolderivat die Hydrazinsäure mit Chlorzink längere Zeit bei 135—140°.

Bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser bleibt die Methylindolessigsäure zurück und wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt. Die Säure schmilzt zwischen 195—200° und liefert dabei unter Kohlensäureabgabe dasselbe Dimethylindol, welches aus Methyläthylketon erhalten und zuvor beschrieben wurde.

Dimethylindolessigsäure, 

Der Ester der Säure, welche von Herrn Degen untersucht wurde, entsteht aus der Verbindung des Methylphenylhydrazins mit dem Lävulinsäureester. Die freie Säure schmilzt bei 186° und zerfällt bei höherer Temperatur in Kohlensäure und Trimethylindol:



Das letztere ist flüssig, destillirt unzersetzt und färbt den Fichtenspahn nicht.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2243.

Dimethylindolcarbonsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}C\cdots CO_2H\\ \diagup\quad\diagdown\\ C\cdots CH_3\\ \diagdown\quad\diagup\\ N\cdots CH_3\end{matrix}$.

Ihr Ester wurde ebenfalls von Herrn Degen dargestellt aus der Verbindung des Methylphenylhydrazins mit Acetessigester. Die freie Säure schmilzt bei 200° und liefert dabei neben Kohlensäure das zuvor erwähnte, aus Aceton erhaltene Dimethylindol.

Schwieriger ist die Darstellung von Indolkörpern aus den Verbindungen des Acetessigesters mit den primären Hydrazinen. Das Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Ester zunächst unter einfacher Wasserabspaltung zu einem öligen Producte, welches aber, wie Herr L. Knorr [1]) ausführlich beschrieben hat, sehr leicht durch weiteren Austritt von Alkohol in das sogenannte Oxymethylchinizin übergeht. Das letztere wird von Chlorzink nicht mehr angegriffen. Versetzt man indessen das ursprüngliche ölige Product direct mit Chlorzink und erhitzt auf 135—140°, so entstehen auch hier in kleinerer Menge Indolderivate, welche noch nicht näher untersucht wurden.

Statt des Phenylhydrazins kann man bei dieser Reaction seine Homologen, ferner die Hydrazinbenzoësäuren und die Hydrazinsulfosäuren benutzen; eine Reihe dieser Producte werden zur Zeit im hiesigen Laboratorium untersucht. Selbst in der Naphtalinreihe ist die Methode noch anwendbar.

Erhitzt man die schön krystallisirende Verbindung des β-Naphtylhydrazins mit dem Aceton gemengt mit Chlorzink auf 180°, so bildet sich ein öliges Product, welches im Vacuum unzersetzt destillirt, den Fichtenspahn intensiv blauviolett färbt, ein dunkelrothes Pikrat liefert und aller Wahrscheinlichkeit nach das dem Methylketol entsprechende Derivat des Naphtalins ist.

Die Kenntniss einer grösseren Zahl von Indolderivaten legt es nahe, durch den Vergleich derselben den Einfluss der substituirenden Gruppen auf den Charakter des Indolringes zu bestimmen.

In der Beziehung ist aus dem Vorgehenden Folgendes hervorzuheben:

1. Alle aus den primären Hydrazinen entstehenden Indolkörper enthalten die Imidgruppe.

Für Indol und Methylketol ist das bereits durch die Arbeiten von Baeyer [2]) und Jackson [3]) sehr wahrscheinlich gemacht. Für Skatol und Dimethylindol folgt dasselbe mit noch grösserer Sicherheit aus dem Verhalten gegen salpetrige Säure.

[1]) Diese Berichte XVII, 546.
[2]) Diese Berichte XII, 1314.
[3]) Diese Berichte XIV, 879.

Die letztere verwandelt allgemein die Indolderivate, in welchen der in der Formel $C_6H_4<^{CH\ (\beta)}_{NH}>CH$ mit (β) bezeichnete Wasserstoff durch Alkyle ersetzt ist, in einfache Nitrosamine, während Indol und Methylketol bei der gleichen Reaction complicirtere Stickstoffverbindungen liefern.

Die aus den secundären Hydrazinen gewonnenen Indole enthalten selbstverständlich alle tertiär gebundenen Stickstoff.

2. Die Homologen des Indols werden durch nascirenden Wasserstoff leicht in Hydroproducte verwandelt, deren erster Repräsentant das von Jackson beschriebene Hydromethylketol[1]) ist.

3. Die Fichtenholzreaction tritt nicht mehr ein, wenn die beiden Kohlenstoffatome des Indolringes mit Alkylen oder nur eines derselben mit Carboxyl verbunden ist.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. Carl Klotz unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

326. V. Merz und W. Weith: Ueber ein Dithio- und ein Dioxyderivat des Dimethylanilins.[2])

(Eingegangen am 9. Juni.)

Wir haben vor nun längerer Zeit[3]) mitgetheilt, dass der Schwefel auf manche organische Körper ganz nach Art der Halogene einwirke, also unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung geschwefelter Körper. Beim Erhitzen von Schwefel mit Anilin, am besten in Gegenwart von Bleioxyd, entsteht ein Thioanilin, mit

---

[1]) Diese Berichte XIV, 883.

[2]) Nachstehend besprochene Versuche reichen um circa 8 Jahre zurück. V. Merz.

[3]) Diese Berichte IV (1871) 384.

p-Toluidin[1]) ein Thiotoluidin. Letzteres findet in neuerer Zeit technische Verwerthung bei der Darstellung von Azofarbstoffen.[2])

Auf unsern Wunsch hat Hr. Schmidt[3]) das Thioanilin durch die Einwirkung auch von Halogensulfiden auf Anilin darzustellen versucht, aber in nur kleinen Mengen erhalten; andere von den HH. Hanimann und Hauhardt übernommene Versuche betreffen das Verhalten des Chlorschwefels zum Dimethylanilin.

Ueber die Ergebnisse der letzteren Versuche sind blos 2 kurze Notizen in diesen Berichten[4]) erschienen.

Die Untersuchung ist zwar in Folge Abhaltung genannter Herren durch veränderte Lebenslage nicht völlig zum Abschluss gelangt, doch soll sie jetzt von anderer Seite wieder aufgenommen werden und möchte es daher angezeigt sein, die einmal vorhandenen Resultate nicht länger zurückzuhalten.

Chlorschwefel und Dimethylanilin wirken, unter Bildung einer dunklen unerquicklichen Masse, sehr heftig auf einander ein. Man bringt diese Körper daher zweckmässig nicht direct, sondern in Benzol- oder noch besser in Petroläther-lösung zusammen.

Auf 1 Mol. Chlorschwefel wurden 3 Mol. Dimethylanilin genommen, in der Voraussetzung, dass eine Mischung von salzsaurem Dithiodimethylanilin und salzsaurem Dimethylanilin oder aber von letzterem Körper, von freiem Schwefel und salzsaurem Thiodimethylanilin entstehen würde.

Der mit nahezu seinem 8fachen Volumen Petroläther verdünnte Chlorschwefel wurde in kleinen Portionen und langsam zu einer in gleicher Weise bereiteten Dimethylanilinlösung gesetzt. Augenblicklich entstand ein schön gelber, flockiger Niederschlag, welcher sich im warm werdenden Petroläther zum Theil löste und beim Erkalten in Krystallnadeln wieder daraus anschoss.

Der Niederschlag, in der Hauptsache eine Mischung von schwefelhaltiger Substanz und salzsaurem Dimethylanilin, ist vom Petroläther getrennt, in Salzsäure gelöst, dann mit Lauge gefällt und erhitzt worden, um das Dimethylanilin zu entfernen.

---

[1]) In der Abhandlung heisst es kurzweg Toluidin, weil zu jener Zeit das *m*-Toluidin kaum bekannt, auch die Orthoverbindung noch wenig in Cours war und daher bei Toluidin ohne Praefix selbstverständlich Jedermann nur an die althergebrachte feste, krystallisirte Base dachte.

[2]) Dahl & Co., Diese Berichte XIX, Ref. 74.

Hr. J. Truhlàr ist bei reichlicher Ausrüstung mit *p*-Thiotoluidin, welche das chemische Institut der Liberalität genannter Herren verdankt, mit dessen eingehender Untersuchung beschäftigt.

[3]) Diese Berichte XI, 1168.

[4]) Diese Berichte X, 403 und XII, 681.

Als nicht flüchtig, hinterblieb eine schwefelhaltige, ölige, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Base. Dieselbe wurde von schmierigen, intensiv gelben Theilen durch etwas warmen Weingeist befreit, hierauf zweimal aus viel kochendem Weingeist umkrystallisirt und so in kleinen, gelben, lebhaft glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 118° erhalten.

Die Ausbeute an solchen Krystallen fällt um so befriedigender aus, in je stärker verdünnter Lösung das Dimethylanilin und der Chlorschwefel auf einander wirken. Sie betrug unter den Eingangs mitgetheilten Verhältnissen bis 50 pCt. vom Gewichte des Dimethylanilins.

Das Analysenergebniss bewies übrigens, dass nicht ein Monothiodimethylanilin, sondern ein Dithiodimethylanilin $S_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ entstanden war.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
Kohlenstoff	63.16	62.69	63.03	—	—	pCt.
Wasserstoff	6.58	6.84	6.71	—	—	»
Schwefel	21.06	—	—	21.08	21.60	»

Das Dithiodimethylanilin löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff, schwerer in heissem Benzol, Alkohol, Petroläther, sowie in Aether und krystallisirt aus allen Lösungen in Nadeln. Durch kochendes Wasser wird es blos spurweise, durch concentrirtere oder verdünnte Säuren leicht gelöst.

Die Basicität des Dithiodimethylanilins ist aber trotzdem, und zwar im Unterschied zum Thioanilin, nur gering. Beispielsweise scheidet der gelbliche gummiartige Körper, den eine salzsaure Lösung der Dithioverbindung auf dem Wasserbade hinterlässt, beim Digeriren mit Wasser massenhaft freie Base aus. — Die Salze des Dithiodimethylanilins krystallisiren nicht oder sehr schwierig, so wurden die salzsaure, salpetersaure und andere Verbindungen nur als amorphe, gummiartige, mehr oder minder gefärbte Massen erhalten.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Dithiobase in salzsäurehaltigem, wässerigem Weingeist fielen gelbe Flocken nieder, welche über Schwefelsäure eine bräunliche Färbung annahmen, sich übrigens bei 110° nicht weiter veränderten.

Ihr Platingehalt ergab, dass nicht das erwartete Platindoppelsalz, sondern nur ein Additionsproduct: $PtCl_4 + S_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entstanden war.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Platin	30.36	30.48	30.50	pCt.

Versuche zur Darstellung von Dithioanilin aus der methylirten Thiobase führten noch nicht zum Ziel.

Bei 190° wirkte concentrirte Salzsäure auf diese Base kaum ein, gegen 210—220° entstand deutlich Chlormethyl (nachgewiesen durch Ueberführung in Methylmercaptan und dessen Verbindung mit Sublimat) und bei etwas höherem Erhitzen auch Schwefelwasserstoff. Der dunkle Rohrinhalt roch dann widerwärtig, ganz so wie stark erhitztes Dithiodimethylanilin und blieb auf Zusatz von Wasser schwarze, schmierige Substanz ungelöst. Das Filtrat von dieser lieferte zwar mit Chlorwasser und Kaliumbichromat die Reactionen des Thioanilins, aber die Isolirung eines gut charakterisirten Körpers ist nicht gelungen.

Dithiodimethylanilin und überschüssiges feines Kupferpulver reagiren noch sehr langsam bei 200°; gegen 230° entstand reichlich Schwefelkupfer und machte sich der Geruch des Dimethylanilins bemerkbar. Auch lieferte der salzsaure Auszug dieser Masse bei der Destillation mit Natronlauge reichlich Dimethylanilin; als Rückstand blieb ein gelblicher, in Wasser nicht löslicher Körper, bei dessen Verarbeitung, unter Aufnahme in Weingeist, neben unerquicklicher Substanz auch farblose, jedoch an der Luft sich bald dunkel färbende Blättchen erhalten wurden. In Folge geringer Ausbeute wurde auf weitere Untersuchung verzichtet.

Der Schwefel im Dithiodimethylanilin kann unschwer durch Sauerstoff vertreten werden, so dass ein förmliches Superoxyd, das

Dioxydimethylanilin: $\begin{matrix} O\cdots C_6H_4\cdots N(CH_3)_2 \\ \vdots \\ O\cdots C_6H_4\cdots N(CH_3)_2 \end{matrix}$,

entsteht.

Versetzt man die Dithioverbindung in alkoholischer Lösung mit concentrirtem Ammoniak, dann mit der berechneten Menge Silbernitrat und erwärmt gelinde, so schlägt sich in kurzer Zeit aller Schwefel als schwarzes Schwefelsilber[1]) nieder.

Das schwach braune Filtrat davon wurde eingedampft, hierauf mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, behufs Entfärbung mit Thierkohle gekocht und wieder filtrirt. Auf Zusatz von Ammoniak zur noch kaum gefärbten Lösung entstand eine flockige, gelbgrüne Fällung, welche aus warmem Alkohol an- und umkrystallisirt wurde. Die Krystalle waren völlig frei von Schwefel. Ihre Analyse stimmte auf ein Dioxydimethylanilin: $O_2[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Kohlenstoff	70.58	70.22	70.23	pCt.
Wasserstoff	7.35	7.67	7.60	»
Stickstoff	10.30	—	10.80	»

[1]) Gefunden bei einem Versuch in Form von Schwefelsilber 20.28, berechnet 21.06 pCt. Schwefel.

Das Dioxydimethylanilin krystallisirt in feinen, schwach gelblichen, seidenglänzenden Nadeln; ausnahmsweise wurden Blättchen erhalten. Es schmilzt bei 90.5°. In heissem Wasser ist es wenig, in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich. Durch Lauge wird der Dioxykörper nicht verändert, durch Säuren dagegen leicht gelöst, überhaupt zeigt er deutlich basische Eigenschaften, aber krystallisirte Salze waren nicht zu erhalten.

Ausser wie früher angegeben, ist das Dioxydimethylanilin aus der Dithiobase mit Eisenchlorid in concentrirter salzsaurer Lösung dargestellt worden. Auf Zusatz des Chlorids trat Grün-, dann Braunfärbung ein; schliesslich wurde behufs Durchführung der Reaction auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung enthielt dann u. a. in Folge secundärer Reaction auch Schwefelsäure. Sie ist mit Ammoniak gefällt, der eisenhaltige Niederschlag unter Absaugen gewaschen, hierauf mit warmem, absolutem Alkohol extrahirt worden. Der schmutziggrüne Auszug setzte sehr bald einen gelbbraunen, schmierigen Körper ab; aus der von diesem getrennten, zunächst eingeengten Lösung krystallisirte in schon früher beschriebener Weise das Dioxydimethylanilin. Schmelzpunkt wiederum 90.5°. Auch bezieht sich die oben sub II mitgetheilte Analyse auf solches Präparat.

Nicht sei hier vergessen, dass überschüssiges Eisenchlorid und anhaltendes Erhitzen zu vermeiden sind, weil das Dioxydimethylanilin, sonst unter Auftreten des Geruchs nach Chinon, weiter zersetzt wird.

Charakteristisch für Beurtheilung der Natur des Dioxydimethylanilins ist dessen Nichtlöslichkeit in Lauge.

Nascirender Wasserstoff musste aus der Dioxyverbindung ein hydroxylirtes Dimethylanilin hervorgehen lassen und in der That bildete sich mit Natriumamalgam und Weingeist eine auch in wässeriger Lauge lösliche Substanz. Da aber die Beschaffung einer grösseren Partie Dioxydimethylanilin ziemlich viel Umstände macht, so ist der Reductionsprocess nicht an dieser Substanz, sondern am Ausgangsmaterial zu derselben, am sehr leicht erhältlichen Dithiodimethylanilin vorgenommen worden.

Die Dithiobase wurde mit der berechneten Zinnmenge in ein Kölbchen gebracht und mit concentrirter Salzsäure übergossen. In der Kälte erfolgte keine Reaction, wohl aber beim gelinden Erwärmen, und hierbei entstand, wie Bleipapier erkennen liess, auch etwas Schwefelwasserstoff. Die erhaltene Lösung schied beim Erkalten ein durchaus farbloses Oel aus, das selbst nach Tagen nicht erstarrte, mit Wasserdampf nicht destillirte, sich aber in Natronlauge leicht löste und beim Uebersättigen mit Salzsäure wieder ausfiel. Die alkalische Lösung veränderte sich an der Luft; sie setzte bald einen festen, gelben Körper ab, welcher sich nach seinem Schmelzpunkt und überhaupt dem ganzen Habitus als regenerirtes Dithiodimethylanilin erwies.

Ohne Zweifel war aus dem Dithiodimethylanilin durch Wasserstoffaufnahme zunächst Dimethylamidothiophenol und hierauf aus diesem durch Wegoxydation des fixirten Wasserstoffs wieder der ursprüngliche Körper entstanden, also Reactionen im Sinne folgender auch rückwärts geltender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} S\cdots C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ \vdots \\ S\cdots C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{matrix}\right\} + 2H = 2HS\cdots C_6H_4 . N(CH_3)_2.$$

Um das sehr leicht oxydable Thiophenol zu reinigen, wurde es von der überstehenden, sauren, zinnhaltigen Flüssigkeit (siehe Reduction des Dithiodimethylanilins) im passenden und mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäss mittelst des Hebers befreit, dann mit ausgekochtem, kohlensäurehaltigem Wasser gewaschen, aber trotz aller Bemühung, die Luft fernzuhalten, bildete sich an der Oberfläche des farblosen Oels doch feste, gelbliche Dithiobase, weshalb auf die Isolirung des Thiophenols verzichtet und an dessen Stelle seine beständigere Bleiverbindung dargestellt wurde.

Versetzt man das Thiophenol in alkoholischer Lösung mit neutralem, alkoholischem Bleiacetat, so bildet sich eine nach Farbe und Consistenz blutkuchenartige Masse, welche jedoch beim längeren Stehen in mennigfarbene Krystallblättchen übergeht.

Die Untersuchung dieser Substanz ergab etwas zu viel Blei und zu wenig Schwefel, aber die Resultate beweisen trotzdem die Existenz der erwarteten Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} (CH_3)_2N\cdots C_6H_4\cdots S \\ (CH_3)_2N\cdots C_6H_4\cdots S \end{matrix}\right\rangle Pb,$$

und damit auch die Präexistenz eines Dimethylamidothiophenols.

	Gefunden	Berechnet
Blei	42.48	40.51 pCt.
Schwefel	11.79	12.52 »

Das Dithiodimethylanilin lässt sich auch unter Anwendung von Natriumamalgam leicht reduciren. Neutralisirt man die alkalische Lösung mit Essigsäure und setzt dann Bleiacetat hinzu, so bildet sich wieder der blutkuchenartige, später krystallisirende Niederschlag. In der Flüssigkeit und an der Luft verändert sich der Niederschlag allmählich.

Das Blei geräth wieder an die Essigsäure (aus dem Bleiacetat) und andererseits entsteht in fächerartig gruppirten Nadeln krystallisirtes Dithiodimethylanilin mit dem Schmelzpunkt 119°.

Da bei der Reduction des Dithiodimethylanilins auch etwas Schwefelwasserstoff auftritt, so musste eine entsprechende Menge Dimethylanilin regenerirt worden sein. Zur Nachweisung desselben

wurde die Mutterlauge vom Thiophenol mit Natron übersättigt und mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess ein Oel, das sich in der That als Dimethylanilin erwies.

Zusammenfassung.

Dimethylanilin und Chlorschwefel reagiren ungemein heftig, am glattesten in verdünnter Benzol- oder Petrolätherlösung, unter Bildung des gelben, in lebhaft glänzenden Nadeln bis Prismen krystallisirenden Dithiodimethylanilins, $S_2[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$.

Dieser Körper ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, nicht gerade reichlich löslich in den anderen üblichen Solventien. Schmelzpunkt constant 118°. Mit Säuren bildet das Dithiodimethylanilin leicht zersetzliche und kaum krystallisirende Salze.

Durch Silbernitrat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung geht es unter sofortiger Abscheidung von Schwefelsilber in das Dioxydimethylanilin, $O_2[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$, über.

Die Dioxyverbindung bildet lichtgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 90.5°. Sie löst sich reichlich in Alkohol und Aether, aber nur wenig in Wasser, selbst in kochendem. Krystallisirte Salze waren trotz der deutlich basischen Eigenschaften des Dioxydimethylanilins nicht zu erhalten.

Nascirender Wasserstoff bewirkt die Umwandlung des Dithiodimethylanilins in das ölige, farblose Dimethylamidothiophenol, welches aber an der Luft durch Oxydation bald wieder in den Dithiokörper übergeht.

Bleiacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung des Thiophenols einen blutkuchenartigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag, $[C_6H_4 . N(CH_3)_2S]_2Pb$.

Auch dieser Körper oxydirt sich bei Luftzutritt, wenn etwas Essigsäure zugegen ist, unter Bildung wiederum von Dithiodimethylanilin.

Bei der Hydrirung des Dithiodimethylanilins entstehen, obschon sehr untergeordnet, auch Schwefelwasserstoff und Dimethylanilin.

Zürich, Universitätslaboratorium.

327. H. Stolte: Ueber einige organische Selenverbindungen.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium I No. DCXXXVII.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem A. W. Hofmann[1]) nachgewiesen hatte, dass durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriumsulfid, sowie durch Polymerisation des Sulfocyansäuremethyläthers, Sulfocyanursäure respective deren Aether entsteht, war es naheliegend zu versuchen, ob sich durch Condensation des Selencyansäuremethyläthers oder durch Wechselwirkung zwischen Cyanurchlorid und Natriumselenid die Selencyanursäure respective deren Aether bilden werde.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann habe ich unternommen, diese Aufgabe auszuführen.

Selencyansäuremethyläther. Zur Darstellung dieses Aethers wurde Kaliumselencyanid nach der von Crookes[2]) angegebenen Methode bereitet, in heissem Methylalkohol gelöst, und zu der Lösung die berechnete Menge Methyljodid gesetzt. Beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten schied sich sofort Kaliumjodid aus. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde die Mischung einige Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhalten, dann wurde durch Erhitzen auf dem Wasserbade der Alkohol verjagt, und der Selencyansäuremethyläther durch Uebertreiben mit Wasserdampf als ein in Wasser unlösliches, darin untersinkendes, leicht bewegliches Oel von schwach gelber Farbe und intensivem, widerwärtigen Geruch gewonnen. Der Siedepunkt der Flüssigkeit liegt bei 158°. Die Analyse des durch Chlorcalcium getrockneten Productes führte zu der Formel:

$$C_2H_3NSe = CH_3.Se.C{:}N.$$

	Berechnet		Gefunden
C_2	24	20	19.25 pCt.
H_3	3	2.5	2.3 »
N	14	11.7	11.8 »
Se	79	65.8	— »
	120	100.0	

Versuche, den Selencyansäuremethyläther zu polymerisiren, führten nicht zum Ziele.

Selencyanursäuretrimethyläther. Nachdem die Bemühung, von dem Selencyansäuremethyläther ausgehend, zum Selencyanursäuremethyläther zu gelangen, keinen Erfolg ergeben hatte, blieb noch übrig zu untersuchen, ob durch doppelte Umsetzung zwischen Cyanurchlorid und Natriumselenid das Natriumselencyanurat entstehen würde.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2196.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 78, 177.

Gepulvertes Natriumselenid, erhalten durch Einleiten von Selenwasserstoff in Natronlauge und Eindampfen der Lösung im Wasserstoffstrom zur Trockne, wurde mit Cyanurchlorid zusammengebracht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fand eine energische Reaction statt, die durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wurde. Das Reactionsproduct löste sich in Wasser, auf Zusatz einer Säure schied sich eine röthlich gefärbte, amorphe Substanz aus, die durch Alkalien wieder in Lösung gebracht werden konnte. Es gelang nicht, die ausgeschiedene Säure oder eines der Salze zum Krystallisiren zu bringen. Die Analyse der durch Salzsäure gefällten Substanz ergab Resultate, die nur annähernd mit den von der Theorie für die Selencyanursäure angezeigten Zahlen übereinstimmten.

Aus diesem Grunde versuchte ich, aus der offenbar vorliegenden Selencyanursäure den Methyläther derselben darzustellen. Es gelang dieses in leichter Weise dadurch, dass die schwach alkalische Lösung der Säure mit Methyljodid versetzt wurde. Nach kurzem Stehen schieden sich gelbe Flocken aus, die aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden konnten.

Die Analyse ergab Werthe, welche mit den für die Formel

$$(CNSeCH_3)_3 = C_6H_9N_3Se_3$$

berechneten übereinstimmen.

	Berechnet		Gefunden
C_6	72	20	20.1 pCt.
H_9	9	2.5	2.58 »
N_3	42	11.7	11.13 »
Se_3	237	65.8	— »
	360	100.0	

Der Selencyanursäuretrimethyläther schmilzt bei 174°.

In ähnlicher Weise, wie der Sulfocyanursäuremethyläther [1]) durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in Melamin und Mercaptan zerfällt, spaltet sich der Selencyanursäuremethyläther in Melamin und Selenmercaptan.

Monophenylselenharnstoff. Im Anschluss an die vorangehend beschriebenen Versuche sind einige andere organische Selenverbindungen dargestellt worden, von denen ich zunächst nur noch den Monophenylselenharnstoff erwähnen will.

Man weiss durch die Versuche von Baumann [2]), dass das Cyanamid mit Leichtigkeit ein Molekül Schwefelwasserstoff fixirt und Sulfoharnstoff liefert. Dieser Reaction entsprechend hat A. Verneuil [3])

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2755.
[2]) Diese Berichte VI, 1375.
[3]) Diese Berichte XVII, R. 350.

in letzter Zeit aus Selenwasserstoff und Cyanamid den Selenharnstoff dargestellt. Ich habe versucht, ob sich auch substituirte Selenharnstoffe auf diesem Wege gewinnen lassen.

Phenylcyanamid wurde in Benzol gelöst, und durch diese Lösung ein langsamer Strom von Selenwasserstoff geleitet. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse Krystalle aus, welche aus heissem, verdünnten Alkohol umkrystallisirt werden konnten. Der Schmelzpunct der Krystalle liegt bei 182°.

Die Analyse führte zu der Formel

$$C_7H_8N_2Se = CSe{<}^{NH.C_6H_5}_{NH_2}.$$

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	42.21	41.9 pCt.
H_8	8	4.02	4.1 »
N_2	28	14.07	14.0 »
Se	79	39.70	38.2 »
	199	100.00	

Bei dem Versuche, durch Erwärmen des Monophenylselenharnstoffs mit Anilin durch Abspaltung von Ammoniak den Diphenylselenharnstoff zu erhalten, wurde allerdings eine reichliche Entwicklung von Ammoniak bemerkt; es schied sich jedoch gleichzeitig auch Selen, und zwar in kleinen graphitähnlichen Krystallen aus.

---

328. A. Horstmann: Ueber die Vergleichbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei den Siedepunkten und bei anderen Temperaturen.

(Eingegangen am 8. März.)

In neuerer Zeit sind eine Reihe von Untersuchungen über die Abhängigkeit der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen von der chemischen Zusammensetzung und Constitution erschienen, welche alle an die klassischen Arbeiten von H. Kopp anknüpfen. Die letzteren konnten zwar nicht durch grössere Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Messungen übertroffen werden; wohl aber standen den jüngeren Forschern geeignete Verbindungen in grösserer Zahl und Mannigfaltigkeit zu Gebote, und dem umfassenderen Beobachtungsmateriale gegenüber sind manche Schlüsse unsicher geworden oder mussten in

ihrer Gültigkeit eingeschränkt werden, welche aus den früher bekannten Thatsachen mit vollem Rechte gezogen werden konnten. Die bisherige Auffassung der Volumbeziehungen scheint dadurch schwer erschüttert, und darum halte ich es an der Zeit eine Frage anzuregen, welche bei den neueren Untersuchungen kaum beachtet worden ist, obgleich sie die Grundlagen derselben berührt.

Die Volume flüssiger Verbindungen sind bisher fast ausschliesslich bei den Siedepunkten verglichen worden. Der Gedanke, die Siedepunkte als Vergleichungstemperaturen zu wählen, scheint durch den Umstand angeregt worden zu sein, dass man im Gaszustand sehr einfache Beziehungen des Volums zur Zusammensetzung beobachtet. Man hoffte, ähnliche einfache Beziehungen auch bei den Flüssigkeiten zu finden, wenn man dieselben soweit erhitzte, dass sie dem Gaszuzustande gleich nahe wären. Dies schien bei den Siedepunkten erreicht zu sein, und der Erfolg entsprach der Erwartung. Es gelang bekanntlich H. Kopp, eine Reihe von Regelmässigkeiten aufzufinden, welche sich der Hauptsache nach in dem Satze zusammenfassen lassen, dass das Molecularvolum einer jeden flüssigen Verbindung bei ihrem Siedepunkte gleich der Summe der Atomvolume ihrer Elementarbestandtheile sei, wobei die Atomvolume derselben Bestandtheile (bei gleicher Art der Bindung) in allen ihren Verbindungen gleich gross angenommen werden könnten.

Von theoretischem Standpunkte aus erscheint dieses Resultat auffallend und es kann wohl nicht ohne Bedenken hingenommen werden, wenn man sich vergegenwärtigt, dass darnach z. B. gleiche Mengen von Wasserstoff oder von Kohlenstoff gleiches Volum haben bei Temperaturen, die 300° und mehr auseinander liegen, wenn die Siedepunkte der betreffenden Verbindungen so viel verschieden sind (z. B. in C_4H_{10} bei 1° und in $C_{18}H_{38}$ bei 317°). Allerdings befinden sich verschiedene Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten augenscheinlich in analogem Zustande, aber doch nur in einer ganz bestimmten Beziehung, sofern eben die Möglichkeit des Uebergangs in den Gaszustand unter constantem Drucke in Betracht kommt. Ob jedoch diese Vergleichbarkeit sich nothwendig über alle diejenigen Eigenschaften der Moleküle und Atome erstreckt, von welchen die Raumerfüllung im flüssigen Zustande abhängt, ist mindestens zweifelhaft. Wenn wirklich in einer Beziehung der Zustand flüssiger Verbindungen bei ihren Siedepunkten zur Vergleichung der Volume besonders geeignet ist, so kann doch die Erwärmung auf ungleich hohe Temperaturen in anderer Beziehung ungünstig sein, weil dadurch der Bewegungszustand und der innere Zusammenhalt der Moleküle ungleich verändert werden kann.

Solche theoretische Bedenken wogen indessen leicht gegenüber der Thatsache, dass in vielen zur Zeit bekannten Beispielen die Regelmässigkeiten, welche bei den Siedepunkten deutlich hervortraten, bei

anderer Art der Vergleichung verwischt erschienen. Auf diese Thatsache hin konnte daher Kopp die Siedepunkte als Vergleichstemperaturen annehmen. Aber auch die Nachfolger Kopp's, welche alle fast ausschliesslich die Siedepunkte benutzten, haben keine anderen Gründe beigebracht, obgleich jene empirische Begründung durch die Resultate der neueren Forschungen gleichfalls erschüttert ist. Für jene Regelmässigkeiten ist stets nur angenäherte Gültigkeit beansprucht worden. Je mehr aber das Beobachtungsmaterial anwuchs, desto häufiger zeigten sich Ausnahmen und desto grösser wurden in einzelnen Fällen die Abweichungen. Die weiter unten zu erwähnenden Beispiele werden dies bestätigen. Unter diesen Umständen ist es nach meiner Meinung nothwendig nochmals zu prüfen, ob nicht andere Temperaturen mit gleichem Rechte wie die Siedepunkte, und vielleicht mit besserem Erfolge, den Untersuchungen über das Volum flüssiger Verbindungen zu Grunde gelegt werden könnten. Man darf zwar schwerlich hoffen, dass dadurch die früher angenommenen einfachen Volumbeziehungen wieder hergestellt werden könnten; wohl aber kann man erwarten, in den wahren Zusammenhang der Erscheinungen besseren Einblick zu gewinnen.

Die Siedepunkte ändern sich mit dem Drucke, aber statt der gewöhnlichen Siedepunkte unter normalem Atmosphärendruck können mit gleichem Rechte die Siedepunkte unter anderen Drucken, oder mit andern Worten, die Temperaturen gleicher beliebig grosser Dampfspannung als Vergleichstemperaturen benutzt werden. Soweit das vorhandene Beobachtungsmaterial reicht, ergeben sich in der That stets ähnliche, wenn auch nicht genau dieselben Volumbeziehungen bei den Siedepunkten unter verschiedenen Drucken[1]). Es scheint, dass diese Volumbeziehungen in gewissem Maasse von der willkürlich gewählten Grösse des Druckes abhängen, unter welchem die Siedepunkte bestimmt werden. Dieser Umstand würde schon darauf hinweisen, dass die Vergleichung der Volume bei den gewöhnlichen Siedepunkten allein kein vollständiges Bild der Erscheinungen gewähren könne.

Am besten vergleichbar bezüglich des Volums wie auch bezüglich anderer Eigenschaften sollten die Flüssigkeiten nach gewissen theoretischen Betrachtungen[2]) bei den sogenannten kritischen Temperaturen oder absoluten Siedepunkten sein, oder auch bei Temperaturen, welche gleiche Bruchtheile der kritischen Temperaturen darstellen. Es bleibt jedoch der Zukunft überlassen, diese Erwartung zu bestätigen. Denn

---

[1]) A. Bartoli, Ann. chim. phys. 6, Ser. VII, 394, 1886; dagegen aber H. Kopp, Mém. sur les volumes molo des liquides, Heidelberg bei C. Winter. 1886.

[2]) Van der Waals, die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von F. Roth, Leipzig 1881, pag. 141.

bisher begegnet die Bestimmung der kritischen Temperaturen grossen Schwierigkeiten und hinreichend genaue Resultate liegen nur für wenige Verbindungen vor.

Endlich sind auch die Schmelzpunkte als Vergleichstemperaturen vorgeschlagen worden [1]). Doch hat die Benutzung derselben keine wichtigen Resultate zu Tage gefördert. Der Beginn des Erstarrens zeigt allerdings auch einen analogen Zustand bei verschiedenartigen Flüssigkeiten an; allein der Vorgang scheint vielmehr als das Verdampfen von individuellen Eigenthümlichkeiten der betreffenden Verbindungen abhängig zu sein, wie dies z. B. die Aenderungen des Volums in der Nähe des Schmelzpunktes und beim Erstarren selbst, und ebenso die wenig regelmässigen Schwankungen des Schmelzpunktes in homologen Reihen verrathen. Bei den Schmelzpunkten kann man daher kaum einfache Volumbeziehungen zu finden erwarten. Ueberdies ist für viele der wichtigsten Verbindungen der Schmelzpunkt nicht bekannt oder die Ausdehnung bis zu demselben nicht untersucht.

Von den vorgeschlagenen Vergleichungstemperaturen bleiben demnach allein die Siedepunkte unter Atmosphärendruck zur praktischen Anwendung übrig, und ausserdem kommen überhaupt nur noch beliebige gleiche Temperaturen in Betracht. Die Vergleichung der Volume flüssiger Verbindungen bei gleichen Temperaturen scheint stets von allen Forschern auf diesem Gebiete als unstatthaft oder wenigstens als unzweckmässig angesehen worden zu sein, weil sich die verschiedenen Flüssigkeiten beim Erwärmen nicht gleich stark ausdehnen. Wegen der ungleichen Ausdehnung ist nun allerdings die Festsetzung einer bestimmten Temperatur zur Vergleichung der Volume willkürlich, insofern sich im Allgemeinen bei 0° andere Beziehungen ergeben werden, als etwa bei 50° oder bei 100°. Allein trotz derselben Bedenken pflegt man sonst andere physikalische Eigenschaften bei gleichen Temperaturen, oder überhaupt unter möglichst gleichartigen äusseren Bedingungen, zu vergleichen. Man erwartet, dass alsdann nur noch solche Unterschiede sich zeigen werden, welche von der Natur und inneren Beschaffenheit der betreffenden Stoffe abhängig sind. Diese Erwartung ist gewiss auch bezüglich der Volume berechtigt, und sie würde wohl sicher dazu geführt haben, die Volume verschiedener Flüssigkeiten auch bei gleichen Temperaturen eingehender zu studiren, wenn nicht anfänglich die bekannten Thatsachen den Siedepunkten als Vergleichstemperaturen unbedingt den Vorzug zugesprochen hätten. Es ist aber seither nicht mehr der Versuch gemacht worden, an der Hand des vielfach erweiterten Beobachtungsmaterials zu untersuchen, ob auch heute noch die Bevorzugung der Siedepunkte

---

[1]) Tschermak, Ann. Chem. **112**, 159; **114**, 25; 1859. Krafft, Diese Berichte XV, 1727.

thatsächlich begründet ist und die nachfolgenden Erörterungen zeigen meiner Meinung nach, dass diese Prüfung nicht zu Gunsten der Siedepunkte ausfallen wird.

Von den Sätzen, welche Kopp für die Vergleichbarkeit der Volume bei den Siedepunkten geltend machen konnte, möge zunächst der erwähnt sein, dass die Molecularvolume isomerer Verbindungen bei gewöhnlichen gleichen Temperaturen ungleich, bei den Siedepunkten aber gleich gross seien [1]). Dieser Satz stützte sich hauptsächlich auf Beobachtungen an Fettsäuren und deren Aethern. Es musste indessen Kopp selbst diejenigen Fälle davon ausnehmen, in welchen die Isomerie auf verschiedener Bindungsart mehrwerthiger Atome (des Sauerstoffs namentlich) beruht, und die neueren Untersuchungen haben dargethan, dass der Satz auch schon bei feineren Unterschieden der Constitution, bei verschiedener relativer Stellung der Molecularbestandtheile gegen einander, im Allgemeinen nur näherungsweise und mit sehr erheblichen Ausnahmen im Einzelnen gilt. Vergleicht man nun näher die Molecularvolume isomerer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen, so findet man immerhin zahlreiche Beispiele, welche bei den Siedepunkten merklich bessere Uebereinstimmung erkennen lassen als bei gleichen Temperaturen. Dies würde zu Gunsten der Siedepunkte sprechen, zumal in allen diesen Beispielen die Annäherung nicht etwa durch die Erwärmung auf höhere Temperatur, sondern nachweislich allein durch die Differenz der Siedepunkte herbeigeführt wird. Durch die Erwärmung auf gleiche höhere Temperaturen vergrössern sich nämlich fast ausnahmslos diejenigen Unterschiede der Molecularvolume isomerer Verbindungen, welche bei 0° schon bestehen, indem diejenige Verbindung, welche grösseres Volum besitzt, sich rascher ausdehnt. Eine Annäherung der Molecularvolume kann daher nur zu Stande kommen, wenn diejenige Verbindung, welche kleineres Volum besitzt, entsprechend höher siedet, sodass sie zur Vergleichung mehr erwärmt wird. Diese Bedingung wird durch die Siedepunkte isomerer Verbindungen in den meisten, aber freilich nicht in allen Fällen befriedigt.

Der normale Propyläther siedet bei 91°, der Isopropyläther bei 69°; das Molecularvolum des höher siedenden normalen Aethers ist bei 0° um 2.6 pCt. grösser als das des andern, und die Differenz wächst beim Erwärmen auf 60° bis zu 3.3 pCt. Wenn aber beide Aether auf ihre Siedepunkte erhitzt werden, so erscheinen ihre Molecularvolume fast genau gleich:

---

[1]) H. Kopp, Theoretische Chemie, Braunschweig 1863, pag. 188.

Molecularvolum [1]) des norm. Propyläthers		Isopropyläthers		Differenz
bei 0°	133.6		137.2	2.6 pCt.
bei 60°	144.8		149.6	3.3 »
bei den Siedepunkten	(91°) 150.9		(69°) 151.6	0.5 »

In einigen anderen Beispielen mag es genügen, die Vergleichstemperaturen und die Unterschiede der Molecularvolume in Procenten anzugeben. Die Molecularvolume von Propyl- und Isopropylalkohol [1]) differiren bei 0° um 2.2 pCt., bei 80° um 3.6 pCt., aber bei den Siedepunkten (97° resp. 83°) nur noch um 1.9 pCt. — Für Aethylen- und Aethylidenchlorid [2]) beträgt der Unterschied bei 0° 6.2 pCt, bei 60° 7.0 pCt. und bei den Siedepunkten (83° resp. 69°) 4.1 pCt.; für Anilin und Picolin [3]) bei 0° 7.6 pCt., bei 130° 8.8 pCt. und bei den Siedepunkten (184° resp. 133°) 4.6 pCt. — In allen diesen Beispielen siedet die Verbindung mit kleinerem Molecularvolum höher und es sind in Folge dessen die Molecularvolume bei den Siedepunkten weniger verschieden als bei 0°, trotzdem durch die ungleiche Ausdehnung der Unterschied vergrössert wird. Die Differenz der Siedepunkte reicht indessen nicht aus, um die Molecularvolume völlig gleich werden zu lassen; es bleiben namentlich in den beiden letzterwähnten Fällen sehr erhebliche Unterschiede bestehen.

In andern Fällen ist nun die Differenz der Siedepunkte grösser als zur Ausgleichung der Molecularvolume nöthig wäre. Die letzteren weichen in Folge dessen bei den Siedepunkten in entgegengesetztem Sinne von einander ab als bei gleichen Temperaturen. Das Molecularvolum des normalen Octans (C_8H_{18}, Siedepunkt 125°) findet sich z. B. bei 0° circa 1 pCt. kleiner, bei den Siedepunkten jedoch um 0.8 pCt. grösser als dasjenige des isomeren Diisobutyls [Siedepunkt 108°][4]). — Dieselbe Erscheinung beobachtet man regelmässig und auffallend bei den Fettsäuren [5]) und den mit denselben isomeren Aethern [6]), welch' letztere bei 0° grösseres Molecularvolum haben, zugleich aber um circa 85° niedriger sieden, z. B.:

Molecularvolum	bei 0°	Diff.	bei den Siedepunkten	Diff.
Propionsäure	72.7	+7.7 pCt.	(141°) 85.7	−1.1 pCt.
Aethylformiat	78.3		(55°) 84.8	

[1]) A. Zander, Ann. Chem. **214**, 238. 1882.

[2]) Städel, Diese Berichte XV, 2559; Thorpe, Journ. chem. Soc. **37**, 371. 1880.

[3]) Thorpe, a. a. O.

[4]) Thorpe, a. a. O.

[5]) Zander, Ann. Chem. Pharm. **224**, 56.

[6]) Gartenmeister, Diss. Königsberg 1885.

In noch andern Fällen reicht dagegen die Siedepunktsdifferenz nicht hin, um auch nur die Folgen der ungleichen Ausdehnung zu compensiren. Die Molecularvolume gehen daher bei den Siedepunkten weiter auseinander als bei 0°. Das Molecularvolum des Oxalsäureäthers ist z. B. bei 0° um 1.2 pCt., bei den Siedepunkten aber um 3.9 pCt. grösser als dasjenige des isomeren Bernsteinsäuremethyläthers, trotzdem der letztere höher siedet [bei 195° gegen 186°][1]).

Endlich aber hat man auch Beispiele beobachtet, wo die Siedepunkte in entgegengesetztem Sinne differiren, so dass der Unterschied der Molecularvolume nothwendig vergrössert werden muss, wenn dieselben bei den Siedepunkten statt bei gleichen Temperaturen verglichen werden. So z. B. bei Normal-Hexan und Diisopropyl[2]). Das Molecularvolum des ersteren ist bei 0° um 1.1 pCt. grösser und diese Differenz ändert sich wenig mit der Temperatur, da die mittleren Ausdehnungscoëfficienten der beiden Isomeren nahe gleich sind. Der Siedepunkt des Normal-Hexans (69°) ist jedoch um 11° höher als derjenige des Diisopropyls (58°), und in Folge dessen steigt die Differenz der Molecularvolume bei den Siedepunkten auf 3.1 pCt. — Ganz ähnlich verhalten sich auch Dipropylanilin und Diisopropylanilin[2]); das Molecularvolum des ersteren ist bei gleichen Temperaturen circa 1 pCt., bei den Siedepunkten aber um 3 pCt grösser, da es um 23° höher siedet (bei 221° gegen 245°).

Die bessere Uebereinstimmung der Molecularvolume isomerer Verbindungen bei den Siedepunkten gegenüber gleichen Temperaturen, die in manchen Fällen beobachtet wird, scheint demnach mehr auf zufälligem Zusammentreffen günstiger Bedingungen, als auf einer gesetzmässigen Beziehung zwischen den Differenzen der Siedepunkte und der Molecularvolume zu beruhen. Im Allgemeinen besteht eine solche Beziehung nach den angeführten Beispielen nicht. Wenn man die ungleichen Molecularvolume isomerer Verbindungen nähern will, so kann dies in der Regel sicherer durch Abkühlung auf möglichst niedrige gleiche Temperaturen als durch Erhitzen bis zu den Siedepunkten geschehen.

Ein anderes Argument, welches von Kopp zu Gunsten der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen angeführt werden konnte[3]), ist die Thatsache, dass bei den Siedepunkten das Molecularvolum des Aethyläthers und des Wassers gleich ist dem Volum des

[1]) Weger, Ann. Chem. Pharm. **221**, 97.
[2]) Zander, Ann. Chem. Pharm. **214**, 181; **224**, 94.
[3]) H. Kopp, Pogg. Ann. LVI, 373, 1842.

Aethylalkohols, aus welchem der Aether neben Wasser entstanden gedacht werden kann, nach der Gleichung:

$$2C_2H_6O = C_4H_{10}O + H_2O,$$

während bei 0° diese Uebereinstimmung verschwunden ist:

Molecularvolum [1])	bei 0°	bei den Siedepunkten
$C_4H_{10}O$	100.6	106.2
H_2O	18.0	18.8
Summe	118.6	125.0
$2C_2H_6O$	114.2	124.6

Nun besteht aber auch diese Beziehung keineswegs in allen ähnlichen später bekannt gewordenen Fällen. Stellt man z. B. die Molecularvolume von Propyläther und Propylalkohol [2]) in derselben Weise zusammen, so ergiebt sich folgendes Resultat:

Molecularvolum	bei 0°	bei den Siedepunkten
$C_6H_{14}O$	133.6	150.9
H_2O	18.0	18.8
Summe	151.6	169.7
$2C_3H_8O$	146.8	162.2

In diesem Falle erscheint also das Volum der Bestandtheile des Alkohols nach der Umsetzung zu Aether stets erheblich verändert, und zwar bei den Siedepunkten noch mehr als bei 0°.

Andere Erfahrungen machen es noch wahrscheinlicher, dass das Beispiel des Aethyläthers mehr zufällig für die Siedepunkte als Vergleichstemperaturen spricht. Es liegt heute ein sehr umfangreiches und zuverlässiges Beobachtungsmaterial zur Beurtheilung der Volumverhältnisse bei der Entstehung der Fettsäureäther aus Säure und Alkohol vor. Man kann daraus entnehmen, dass in einzelnen Beispielen auch bei dieser Reaktion, wie bei der Entstehung des Aethyläthers, die Summe der Volume aller Bestandtheile, bei den Siede-

[1]) H. Kopp, Ann. Chem. Pharm. XCVI, 156, 1855.
[2]) Zander, a. a. O.

punkten genommen, ungeändert bleibt. Es ist z. B. das Molecularvolum des Aethylformiates = 84.7, des Aethylalkohols = 62.3, der Ameisensäure = 41.0; die Summe der beiden letzten Zahlen beträgt = 103.3, und der Unterschied dieser Summe gegen das Volum des Säureäthers ist daher = 18.6, d. h. fast genau gleich dem Molecularvolum des ausgeschiedenen Wassers bei dessen Siedepunkt (18.8). — Im Allgemeinen besteht jedoch diese Beziehung entschieden nicht. Jener Unterschied, welcher dem Volum des ausgetretenen Wassers stets gleich sein sollte, variirt mit dem Kohlenstoffgehalte der betreffenden Verbindungen. Bei den niedrigen Homologen ist derselbe grösser als das Volum des Wassers, bei kohlenstoffreicheren Aethern wird er kleiner als dieses Volum, und schliesslich findet man denselben negativ, d. h. das Molecularvolum des Säureäthers ist grösser als die Summe der Molecularvolume von Säure und Alkohol, trotzdem der Aether daraus unter Austritt von Wasser entstanden ist. Als Beispiel mögen die Aether angeführt werden, welche aus Säure und Alkohol mit gleichem Kohlenstoffgehalte entstehen, also die Aether $C_nH_{2n+1}C_nH_{2n-1}O_2$ bis zu $n = 8$ [1]):

n	Molecularvolume bei den Siedepunkten.				Differenz
	Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Summe	Aether $C_nH_{2n+1}C_nH_{2n-1}O_2$	
1	41.0	42.6	83.6	62.7	+20.9
2	62.8	62.3	126.1	106.1	+20.0
3	85.7	81.3	167.0	150.0	+17.0
4	108.2	101.8	210.0	197.8	+12.2
5	129.9	123.4	253.3	245.8	+ 7.5
6	152.6	146.0	298.6	—	—
7	174.2	167.9	342.1	349.7	— 7.6
8	197.6	190.3	387.9	404.5	—16.6

Unter den hier in der letzten Spalte aufgeführten Differenzen kommt keine mehr dem Molecularvolum des Wassers so nahe wie bei dem Aethylformiat; man sieht dieselben regelmässig bis zu grossen negativen Werthen abnehmen [2]).

---

[1]) Die Daten der folgenden beiden Tabellen sind entnommen bezüglich der Säuren und Alkohole aus: Zander, Ann. Chem. **224**, 56, 1884, und bezüglich der Aether aus: Gartenmeister, Dissertation, Königsberg 1885.

[2]) Vergl. auch R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **220**, p. 301, 1882.

Stellt man nun die Molecularvolume derselben Verbindungen bei 0° in der gleichen Weise zusammen, so ergiebt sich folgendes Bild:

n	Molecularvolume bei Null Grad.				Differenz
	Säuren $C_nH_{2n}O_2$	Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Summe	Aether $C_nH_{2n+1}C_nH_{2n-1}O_2$	
1	37.0	39.4	76.4	59.9	+16.5
2	56.0	57.1	113.1	95.1	+18.0
3	72.7	73.4	146.1	127.3	+18.8
4	90.1	89.8	179.9	162.2	+17.7
5	106.6	106.1	212.7	195.2	+17.5
6	122.8	122.5	245.3	—	—
7	139.2	138.7	277.9	260.3	+17.6
8	155.2	155.0	310.2	292.6	+17.6

Hier ist nichts mehr von der auffallenden Erscheinung wahrzunehmen, welche sich bei den Siedepunkten zeigte. Die Differenzen in der letzten Spalte sind alle positiv und schwanken nur zwischen 16.5 und 18.8; sie kommen alle dem Molecularvolum des Wassers bei 0° (18.0) ziemlich nahe. Die einfache Beziehung, welche man bei den Siedepunkten angenommen hatte, welche bei diesen jedoch im Allgemeinen nicht besteht, tritt bei gleichen Temperaturen ziemlich deutlich hervor. Die Siedepunkte erscheinen demnach keineswegs als besonders geeignete Vergleichstemperaturen für derartige Betrachtungen.

Die zuletzt erwähnten Erscheinungen stehen im Zusammenhange mit der Zunahme der Molecularvolume homologer Verbindungen, und die angeführten Thatsachen beweisen, dass auch diese Zunahme bei den Siedepunkten nicht regelmässiger verläuft als bei gleichen Temperaturen. Die Molecularvolume der Fettsäuren und Alkohole nehmen bei den Siedepunkten um annähernd constante Differenzen zu; bei den Aethern aber steigt der Unterschied für je ein CH_2 von etwa 21 auf 26 bis zu den Aethern des Octyls und der Octylsäure[1]). Bei 0° dagegen erscheint der Zuwachs auch bei den Aethern sehr nahe constant. Man kann diese Thatsache schon in obigen Tabellen wahrnehmen; noch deutlicher zeigt sie sich an folgenden Beispielen:

Molecularvolume	bei 0°	Diff.	bei den Siedepunkten	Diff.
Ameisensaures Methyl $C_2H_4O_2$	59.9	117.0	62.7	157.6
Ameisensaures Octyl $C_9H_{18}O_2$	176.9	115.7	220.3	184.2
Octylsaures Octyl $C_{16}H_{32}O_2$	292.6		404.5	

[1]) Gartenmeister, a. a. O.

Während also hiernach bei den Siedepunkten die Differenz der Molecularvolume von Methyl- und Octylformiat (157.6) bedeutend kleiner ist als von Octylformiat und -Octylat (184.2), sind dieselben Differenzen bei 0° merklich gleich; sie betragen 117.6, resp. 115.7 für $7CH_2$, oder 16.8, resp. 16.5 für je ein CH_2.

In den homologen Reihen der Fettsäuren und Alkohole bis zu $C_8H_{16}O_2$ und $C_8H_{18}O$ sind, wie aus obigen Tabellen gleichfalls zu ersehen ist, die Differenzen der Molecularvolume bei 0° etwa mit derselben Annäherung constant wie bei den Siedepunkten. In der Reihe der Säuren schwankt die Differenz für CH_2 bei den Siedepunkten zwischen 21.7 und 23.4, bei 0° zwischen 16.0 und 17.4, ausgenommen die Differenz zwischen Ameisensäure und Essigsäure, die 19.0 beträgt; in der Reihe der Alkohole zwischen 19.0 und 22.4 bei den Siedepunkten, und zwischen 16.2 und 17.7 bei 0°. Auch in letzterer Reihe zeigen die beiden Anfangsglieder bei 0° die grösste Differenz.

Für manche andere homologe Reihen kann man die Molecularvolume bei 0° vollständiger zusammenstellen als bei den Siedepunkten und man findet dabei stets dieselbe nahe gleichmässige Zunahme wie in den besprochenen Beispielen. Es möge noch die Reihe der normalen Paraffine mitgetheilt werden:

Paraffine	Bei Null Grad.		Differenz
	Spec. Gewicht	Molecularvolume	
C_5H_{12} [1])	0.6387	112.7	14.6
C_6H_{14} [2])	0.6757	127.3	14.6
C_7H_{16} [3])	0.7045	141.9	16.7
C_8H_{18} [4])	0.7188	158.6	16.0
C_9H_{20} [5])	0.7330	174.6	15.9
$C_{10}H_{22}$	0.7454	190.5	15.9
$C_{11}H_{24}$	0.7557	206.4	15.7
$C_{12}H_{26}$	0.7655	222.1	16.3
$C_{13}H_{28}$	0.7719	238.4	15.9
$C_{14}H_{30}$	0.7785	254.3	

[1]) Beilstein, Jahrbuch.
[2]) Zander, Ann. Chem. Pharm. **214**, 165.
[3]) Thorpe, J. chem. Soc. XXXVII, 371.
[4]) Thorpe, ebenda.
[5]) F. Krafft, Ber. deutsch. chem. Ges. XV, 1687 (von C_9H_{20} bei $C_{14}H_{30}$).

Die Differenzen schwanken in dieser Reihe zwischen 14.6 und 16.7; das Mittel beträgt 15.8. — Aehnliche Durchschnittswerthe findet man in anderen homologen Reihen bei 0°; die Differenzen für CH_2 liegen stets in der Nähe von 16, und weichen davon nirgends mehr ab als bei den Siedepunkten von dem dort angenommenen Mittelwerthe 22. Demnach rechtfertigen die heute vorliegenden Erfahrungen auch in dieser Beziehung eine Bevorzugung der Siedepunkte als Vergleichstemperatur nicht.

Die Vergleichung der Molecularvolume bei 0° oder überhaupt bei gleichen Temperaturen verdient unter diesen Umständen erhöhte Aufmerksamkeit; sie ergiebt in der That Resultate, welche die bei den Siedepunkten gewonnene Erkenntniss in wichtigen Punkten zu ergänzen und zu vermehren geeignet sind. Einen bemerkenswerthen Beleg hierzu bieten einige Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, das Amylen C_5H_{10}, das Caprylen C_8H_{16} und das Dodecylen $C_{12}H_{24}$. Die specifischen Gewichte und Molecular-Volume derselben sind folgende:

Paraffine	Siedepunkt	Bei den Siedepunkten.		Bei Null Grad.	
		Spec. Gewicht	Mol.-Volume	Spec. Gewicht	Mol.-Volume
C_5H_{10} [1]	36°	0.6354	110.1	0.6716	104.2
C_8H_{16} [2]	123°	0.6306	177.7	0.7380	151.7
$C_{12}H_{24}$ [3]	—	—	—	0.7730	217.3

Bei den Siedepunkten sind nur die beiden erstgenannten Verbindungen untersucht; die Differenz ihrer Molecularvolume ergab sich dabei = 67.6 oder = 3 × 22.5 für $3CH_2$, was mit dem allgemeinen Mittelwerthe bei den Siedepunkten gut übereinstimmt. Ferner sind, entsprechend den Molecularformeln $C_5H_{10} = 5 \times CH_2$ und $C_8H_{16} = 8 \times CH_2$, die Molecularvolume der beiden Verbindungen selbst: 110.1 = 5 × 22.0 und 177.7 = 8 × 22.2. Jedes einzelne CH_2 scheint demnach bei den Siedepunkten nahe denselben Raum einzunehmen.

Bei 0° nun fallen die Differenzen der Molecularvolume auch in die Grenzen, welche nach den oben angeführten Beispielen als normale gelten können; sie betragen vom Amylen zum Caprylen 45.7 oder 3 × 15.8 für $3CH_2$, und vom Caprylen zum Dodecylen 65.6 oder 4 × 16 für $4CH_2$; im Mittel also 16.2 für jedes CH_2. — Die Mole-

[1] R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 220, 90, 1883.
[2] R. Schiff, ebenda.
[3] F. Krafft, Ber. d. chem. Ges. XVI, 3018, 1883.

cularvolume selbst stehen dagegen nicht in dem einfachen Verhältniss zu diesen Differenzen wie bei den Siedepunkten. Wenn dieses Verhältniss bestehen soll, so müssen die specifischen Gewichte der homologen Verbindungen gleich gross sein. Diese Gleichheit zeigt sich aber nach obiger Tabelle annähernd nur bei den Siedepunkten, nicht aber bei 0°. Die Molecularvolume ergeben sich bei der Zusammensetzung C_nH_{2n} beträchtlich grösser als das n-fache der Volumdifferenz für CH_2; wenn man für jedes CH_2 durchschnittlich 16.2 ansetzt, so beträgt der Unterschied gegen das beobachtete Molecularvolum jeder der drei Verbindungen bei 0° etwa 23.

In dem vorliegenden Falle ergeben sich demnach entschieden einfachere Beziehungen bei den Siedepunkten als bei 0°. Allein es scheint bei näherer Betrachtung doch, dass die Vergleichung der Molecularvolume bei den Siedepunkten kein vollständiges Bild des wahren Zusammenhanges gewährt; denn das bei 0° erhaltene Resultat steht besser im Einklang mit der Constitution der verglichenen Verbindungen. Die Moleküle der ungesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} bestehen nicht aus gleichartigen Atomgruppen CH_2, und darum ist es a priori unwahrscheinlich, dass das gesammte Molecularvolum dieser Verbindungen gerade n-mal so gross sein sollte, als die Volumvermehrung, welche der Eintritt von einem CH_2 in die höheren Homologen der Reihe hervorbringt. — Die Moleküle der betrachteten Verbindungen enthalten zwei durch sogenannte doppelte Bindung vereinigte Kohlenstoffatome. Die doppelte Bindung vergrössert aber vermuthlich das Molecularvolum (vergl. weiter unten), und die fraglichen Erscheinungen können ungezwungen dahin gedeutet werden, dass dieser Einfluss bei 0° in erhöhtem Maasse bestehe. Der Ueberschuss der beobachteten Molecularvolume über $n \times 16.2$ würde alsdann ungefähr den Betrag der Vergrösserung darstellen, welche durch die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome bei 0° bewirkt wird, wenn man annimmt, dass im übrigen jedes CH_2 gleichgrossen Raum beansprucht.

Bei den Siedepunkten ist dieser Zusammenhang des Molecularvolums mit der Constitution verwischt, vermuthlich weil man die gleichzusammengesetzten und gleich constituirten Verbindungen bei weit auseinanderliegenden Temperaturen vergleicht. In der That lehren auch anderweitige Erfahrungen, dass der Einfluss der doppelten Bindung auf das Molecularvolum unter ähnlichen Umständen bei den Siedepunkten bedeutend kleiner ist, als bei 0°. Die Volumvermehrung, welche durch die Auflösung einer doppelten Kohlenstoffbindung bewirkt wird, scheint bei der Umwandlung des Amylens in das polymere Diamylen $C_{10}H_{20}$ direct wahrnehmbar zu sein [1]). Das Molecularvolum des Diamylens beträgt bei dem Siedepunkt 211.3; es ist um

[1]) R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 220, 301.

8.9 grösser als das Volum des Amylens, aus welchem es sich bildet ($2C_5H_{10} = 220.2$). Das Diamylen siedet aber bei 156°; die Vergleichungstemperaturen liegen sonach um 120° auseinander. Bei 0° nun ergiebt sich das Molecularvolum des Diamylens = 178.0, während das Volum von $2C_5H_{10}$ bei derselben Temperatur = 208.4 ist. Die Umwandlung, bei welcher eine oder zwei Doppelbindungen gelöst werden müssen, bewirkt also bei 0° eine Abnahme des Volums um 30.8, d. i. 3.5mal so viel als bei den Siedepunkten. — Zu demselben Resultate leiten folgende Beispiele: Das Molekül des Octylalkohols enthält dieselben Bestandtheile, wie die Moleküle von Amylen und Propylalkohol oder von Pentan und Allylalkohol zusammengenommen; in dem Amylen und dem Allylalkohol sind jedoch doppelt gebundene Kohlenstoffatome vorhanden, die in dem Octylalkohol fehlen. Vergleicht man mit Rücksicht auf diesem Umstand die Volume, so ergiebt sich bei den Siedepunkten ein geringer, bei 0° aber ein sehr bedeutender Unterschied in dem Sinne einer Vergrösserung des Volums durch die doppelte Bindung:

		bei 0°	bei den Siedepunkten
Octylalkohol	$C_8H_{18}O$	155.0	190.6
Amylen	C_5H_{10}	104.2	110.1
Propylalkohol	C_3H_8O	73.4	81.3
	Summe	177.6	191.4
Pentan	C_5H_{12}	112.7	117.2
Allylalkohol	C_3H_6O	66.5	74.0
	Summe	179.2	191.2.

Ich schliesse aus diesen Thatsachen, dass zur Erkenntniss derartiger Einflüsse die Vergleichung der Molecularvolume bei gleichen Temperaturen besser geeignet ist, als bei den Siedepunkten.

Ein anderes Beispiel noch möge besprochen werden, wo die Vergleichung der Molecularvolume bei gleichen Temperaturen neues Licht auf die Beziehungen wirft, welche man bei den Siedepunkten zu ergründen versucht hat. Nach früheren Annahmen sollte das Atomvolum der Elemente in allen ihren Verbindungen bei gleicher Art der Bindung constant sein. Diese Voraussetzung hat sich aber namentlich bezüglich des Sauerstoffs durchaus nicht bewährt [1]). Die Zahlen, welche man für einfach gebundenen (Hydroxyl-) Sauerstoff berechnen kann, schwanken zwischen 1 und 15 ungefähr, wenn man die Molecularvolume der betreffenden Verbindungen bei den Siedepunkten nimmt. Bei 0° nun zeigen sich diese Schwankungen nicht weniger gross; die einzelnen Werthe sind nur durchgängig kleiner.

[1]) R. Schiff, Ann. Chem. Pharm. **220**, 309; Lossen, Ann. Chem. Pharm. **214**, 115.

Die grösste Zahl für das Atomvolum des einfach gebundenen Sauerstoffs wird z. B. bei den Siedepunkten wie bei 0° erhalten, wenn man von dem Molecularvolum des Diisopropyläthers dasjenige des Diisopropyls abzieht:

	Molecularvolum bei 0°	bei den Siedepunkten
Diisopropyläther $C_6H_{14}O$	137.2	(69°) 151.6
Diisopropyl . C_6H_{14}	125.9	(58°) 135.4
Differenz für O	11.3	15.2

Der Unterschied von Aldehyden und entsprechenden Säuren bewegt sich bei den Siedepunkten zwischen 13 und 7 etwa, und bei 0° zwischen 2.8 und 1.3. Um ähnliche Beträge vermindern sich die Differenzen in allen andern Beispielen; dadurch werden dieselben aber, wo sie bei den Siedepunkten schon klein sind, bei 0° negativ, d. h. die Molecularvolume der Sauerstoff-haltigen Verbindungen werden kleiner als diejenigen der entsprechenden Verbindungen, welche ausser Sauerstoff dieselben Bestandtheile enthalten. Dies zeigt sich namentlich bei den Alkoholen, verglichen mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen.

n	Molecularvolume bei 0°.		Differenz
	Alkohole $C_nH_{2n+2}O$	Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}	
5	106.1	112.7	— 6.6
6	122.5	127.3	— 4.8
7	138.7	141.9	— 3.2
8	155.0	158.6	— 3.6

Auch aromatische Hydroxylverbindungen haben bei 0° kleineres Molecularvolumen als die entsprechenden Kohlenwasserstoffe:

Phenol	C_6H_6O	86.4	— 0.3
Benzol	C_6H_6	86.7	
Benzylalkohol . .	C_7H_8O	102.1	— 1.7
Toluol	C_6H_7	103.8	

Ebenso vermindert sich zuweilen das Molecularvolum, wenn durch den Eintritt weiterer Sauerstoffatome mehrwerthige Alkohole entstehen:

Propylalkohol . .	C_3H_8O	73.4	
Propylenglycol . .	$C_3H_8O_2$	72.1	-1.3
Glycerin	$C_3H_8O_3$	72.3	$+0.2$

Diese negativen Differenzen beweisen nun ganz unzweifelhaft, dass die Voraussetzungen unzulässig sind, auf welche hin man das Atomvolum des Sauerstoffs zu berechnen versucht hat. Da die Vergleichung bei den Siedepunkten stets eine Vermehrung des Molecularvolums durch den Zutritt von Sauerstoff anzeigte, so konnte man an der Annahme festhalten, dass diese Volumvermehrung das Volum des hinzugetretenen Sauerstoffatoms darstelle. Dabei ist jedoch stillschweigend vorausgesetzt, dass die übrigen Bestandtheile nach wie vor den gleichen Raum einnehmen. Diese Voraussetzung muss aber nach den Erfahrungen bei 0° nothwendig aufgegeben werden. Denn wenn sich z. B. zeigt, dass das Molecularvolumen eines Kohlenwasserstoffs grösser ist als das Molecularvolum des Alkohols, welcher durch Einschaltung eines Sauerstoffatoms aus dem Kohlenwasserstoff entstanden gedacht werden kann, so folgt daraus unbedingt, dass dieselben Mengen Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Alkohol unter dem Einfluss des Sauerstoffs weniger Raum beanspruchen als in dem Kohlenwasserstoff. Auf andere Weise kann der beobachtete Unterschied nicht zu Stande kommen.

Der Schluss gilt nun freilich zunächst nur für die Temperatur 0°. Wenn man bei den Siedepunkten vergleicht, so erscheint der Widerspruch gehoben, weil alsdann die sauerstoffhaltige Verbindung mehr ausgedehnt ist; denn der Eintritt des Sauerstoffs erhöht stets zugleich den Siedepunkt. Allein man ist gewiss nach den oben besprochenen Erfahrungen nicht berechtigt anzunehmen, die Siedepunktsdifferenzen seien stets gerade so gross, dass der Einfluss des Sauerstoffs auf das Molecularvolum dadurch aufgehoben werde. Viel näher liegt die Annahme, dass auch bei den Siedepunkten noch das Volum derselben Bestandtheile im Allgemeinen verschieden gross sein werde, je nachdem Sauerstoff zugegen ist oder nicht. Die schwankende Grösse der Volumdifferenzen, welche man als Atomvolum des Sauerstoffs angesehen hat, erklärt sich alsdann befriedigend. Diese Volumdifferenzen setzen sich sich zusammen aus den sämmtlichen Volumänderungen, welche durch den Eintritt des Sauerstoffs veranlasst werden, und die Summe dieser Aenderungen wird verschieden gross sein müssen, je nach der Natur der übrigen Bestandtheile und nach der relativen Stellung derselben gegeneinander und gegen den eintretenden Sauerstoff. Auf diese Annahme weisen auch die Erfahrungen über die Molecularvolume isomerer Verbindungen hin, nach welchen

überhaupt keinem Elemente mehr in allen seinen Verbindungen ein und dasselbe völlig constante Atomvolum zugeschrieben werden kann.

Zu Gunsten ausschliesslicher Benutzung der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen bezüglich der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen sprechen somit heute, wenn man die vorangehenden Betrachtungeu nochmals zusammenfasst, weder theoretische Gründe, noch thatsächliche Erfahrungen von entscheidender Tragweite. Die Regelmässigkeiten, nach welchen man gesucht hat, gelten sowohl bei den Siedepunkten, als auch bei gleichen Temperaturen, nur angenähert, und der Grad der Annäherung ergiebt sich bald bei der einen, bald bei der andern Art der Vergleichung befriedigender, je nach den gewählten Beispielen. Durch die Vergleichung bei gleichen Temperaturen können aber ohne Zweifel die Resultate, welche bei den Siedepunkten gewonnen worden sind, in werthvollster Weise ergänzt werden. Nach meiner Meinung kann das Ziel, die Abhängigkeit der Raumerfüllung flüssiger Verbindungen von deren Zusammsetzung und Constitution in bestimmte Gesetze zu fassen, vollständig nur erreicht werden, wenn man nicht allein die Molecularvolume bei irgend welchen mehr oder weniger willkürlich gewählten Vergleichstemperaturen berücksichtigt, sondern auch die Ausdehnung mit welchselnder Temperatur, soweit der flüssige Zustand besteht. Diese umfassendere Behandlung des Problems muss denjenigen überlassen werden, welche bis heute schon ein reiches Beobachtungsmaterial dazu herbeigeschafft haben. Meine Bemerkungen sollten nur nachdrücklich darauf aufmerksam machen, dass die bisherige Behandlung von dem Vorwurf unberechtigter Einseitigkeit getroffen wird. Es ist sehr zu verwundern, dass man kaum in irgend einem Falle von der zugleich bequemsten Art der Vergleichung bei gewöhnlichen gleichen Temperaturen umfassenderen Gebrauch gemacht hat, obgleich H. Kopp selbst schon im Jahre 1842 [1]) deutlich aussprach, dass dieselbe durch die Einführung der Siedepunkte als Vergleichstemperaturen nicht an Wichtigkeit verliere, da durch sie »die Erkenntniss eines nothwendigen allgemeineren Zusammenhanges vorbereitet« werde.

---

[1]) Pogg. Ann. LVI, 377.

329. W. C. Howard und W. Roser: Ueber Thebaïn.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

In Diesen Berichten [1]) hat Howard eine Untersuchung über Thebaïn mitgetheilt, deren Hauptergebnisse folgende sind:

1. Die Charakterisirung des Thebaïns als tertiäre Base.
2. Die Beobachtung der Spaltung des Thebaïns unter dem Einflusse von concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure im Sinne einer der folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Thebaïn}}{C_{19}H_{21}NO_3} + HCl = \underset{\text{Morphothebaïn}}{C_{17}H_{17}NO_3} + C_2H_5Cl$$

$$C_{19}H_{21}NO_3 + 2HCl = C_{17}H_{17}NO_3 + 2CH_3Cl.$$

Die Frage, ob bei diesem Uebergange des Thebaïns in Morphothebaïn ein Aethyl oder zwei Methyle abgespalten würden, musste damals offen gelassen werden; es gelang nur, einen Acetylrest in das Morphothebaïn einzuführen, also nur ein Hydroxyl in dieser Base nachzuweisen, aber es wurde darauf hingewiesen, dass dies negative Resultat bezüglich einer zweiten Hydroxylgruppe zu keinem Schlusse berechtige, weil die Acetylirung eines Hydroxyls nicht überall gleich leicht, so z. B. im Morphin die des zweiten Hydroxyls, unter Umständen gar nicht gelinge. Als Wahrscheinlichkeitsgrund gegen die Annahme eines Aethoxyls im Thebaïn wurde auch bemerkt, dass das Aethyl als Bestandtheil in der Natur vorkommender Verbindungen nur sehr selten beobachtet worden ist.

Zur Ergänzung der damaligen Beobachtungen wurde noch das Morphothebaïn in seinem Verhalten gegen Alkylhalogene und die Spaltung des Thebaïnmethylhydroxyds untersucht [2]), und neuerdings gelang es zu entscheiden, nach welcher der beiden obigen Gleichungen die Spaltung des Thebaïns stattfindet.

Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Thebaïn.

Eine quantitative Bestimmung des bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Thebaïn in Form von Jodalkyl austretenden Alkyls nach der ebenso werthvollen wie eleganten Methode von Zeissel [3]) beweist, dass jene Reaction im Sinne der zweiten obigen Gleichung stattfindet:

$$\underset{\text{Thebaïn}}{C_{19}H_{21}NO_3} + 2HJ = \underset{\text{Morphothebaïn.}}{C_{17}H_{17}NO_3} + 2CH_3J$$

---

[1]) Howard, Diese Berichte XVII, 527.

[2]) Howard, Inauguraldissertation. Marburg 1885.

[3]) Zeissel, Mon. f. Chem. 6, 989.

Nach Zeissel wird die zu untersuchende Verbindung mit Jodwasserstoff gekocht und das entstehende Methyljodid, welches zur Entfernung von Jod und Jodwasserstoff einen mit amorphem Phosphor beschickten Geissler'schen Absorptionsapparat passirt, durch alkoholische Silberlösung zersetzt und als Jodsilber gewogen. Drei Analysen, welche genau nach der Vorschrift von Zeissel ausgeführt wurden, gaben unter sich stimmende Zahlen, die Rechnung ergab jedoch, dass aus einem Molekül Thebaïn 2.3—2.4 Moleküle Methyljodid gebildet seien, es musste daher eine Fehlerquelle vorliegen und diese fand sich leicht in der zur Zersetzung benutzten Jodwasserstoffsäure. Diese war vermittelst Phosphor und sublimirtem Jod dargestellt und zweimal destillirt worden, trotzdem muss sie eine Verunreinigung enthalten, welche flüchtig ist und durch Phosphor und Wasser nicht zurückgehalten wird; 10 ccm dieser Jodwasserstoffsäure lieferten für sich im Zeissel'schen Apparat gekocht 0.0812 g Jodsilber, diese Menge musste bei jeder Analyse des Thebaïns, da auch je 10 ccm der Jodwasserstoffsäure verwendet worden waren, in Abzug gebracht werden.

1) 0.2887 g Thebaïn gaben 0.4561 g Jodsilber = 0.0291 g Methyl.
2) 0.3204 g Thebaïn gaben 0.4899 g Jodsilber = 0.03127 g Methyl.
3) 0.2822 g Thebaïn gaben 0.4212 g Jodsilber = 0.0269 g Methyl.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}O_3N(CH_3)_2$	Gefunden I.	II.	III.
CH_3	9.64	10.08	9.76	9.53 pCt.

Obwohl es nicht gelingt, durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Thebaïn das Morphothebaïn darzustellen, ist man doch berechtigt, eine ganz analoge Zersetzung unter dem Einflusse von Chlor- und Bromwasserstoff anzunehmen und man hat daher das Thebaïn als Dimethyläther des Morphothebaïns:

$C_{17}H_{15}NO(OCH_3)_2$ — Thebaïn

$C_{17}H_{15}NO(OH)_2$ — Morphothebaïn

zu betrachten, denn die Wahrscheinlichkeit, dass eine der Methylgruppen vom Stickstoff abgespalten sei, ist an und für sich gering und die nachstehenden Versuche beweisen auch die tertiär-basische Natur des Morphothebaïns.

Das ausführliche, vergleichende Studium der physikalischen Eigenschaften der Verbindungen ermöglicht in vielen Fällen einen Schluss auf ihre Constitution und ebenso hat man nun auch das physiologische Verhalten jener verwerthen wollen, geht aber hierin doch wohl zu weit. Coppola[1]) fand hervorragend toxische Eigenschaften bei einer Anzahl von Verbindungen, welche ein Vinyl enthalten, und vermuthet

[1]) F. Coppola, Gazz. chim. 1885, 343.

ein solches im Thebaïn, welches er deshalb als Vinylmorphin, $C_{17}H_{18}NO_2(OC_2H_3)$, betrachtet wissen will.

Das Morphothebaïn ist nicht giftig; eine Lösung des Hydrochlorids, in Mengen bis zu 0.2 g einem Meerschweinchen injicirt, blieb nach Versuchen, die Dr. Schuchhardt auf unser Ersuchen vornahm, ganz ohne Wirkung.

Addition von Alkylhalogenen an Morphothebaïn.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass concentrirte Halogenwasserstoffsäuren ein mit dem Stickstoff des Thebaïns verbundenes Alkaloïd abgespalten hätten, war es von Interesse, zu beweisen, dass das Morphothebaïn wie das Thebaïn eine tertiäre Base sei; dieses folgt denn auch aus seiner Fähigkeit, mit Alkylhalogenen zu Ammoniumsalzen zusammenzutreten.

Morphothebaïnmethyljodid. Wenn man die Base mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung einige Zeit im Wasserbad erwärmt, findet eine Ausscheidung von Krystallen statt, welche die Form quadratischer Tafeln haben und etwas braun gefärbt sind. In Alkohol ist diese Verbindung nicht löslich, sie konnte dagegen aus starker Essigsäure leicht umkrystallisirt werden. Die Analyse beweist die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}NO_3 . CH_3J$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
C	50.8	50.78	51.1 pCt.
H	4.7	5.4	5.5 »

Morphothebaïnäthyljodid. Eine ätherische Lösung der Base wurde auf dem Wasserbade mit Aethyljodid erwärmt; das sich ausscheidende Additionsproduct ist wie das Morphothebaïnmethyljodid in Alkohol unlöslich. Aus Essigsäure umkrystallisirt, liefert es gut ausgebildete, anscheinend rhombische Krystalle.

Das Morphothebaïnbenzylchlorid, auf gleiche Weise dargestellt, bildet kleine Nadeln; es ist in Wasser ziemlich leicht löslich, wenig dagegen in Alkohol.

Zersetzung des Thebaïnmethylhydroxyds.

v. Gerichten und Schrötter konnten beweisen, dass das Morphin ein Derivat des Phenanthrens sei, sie erhielten diesen Kohlenwasserstoff sowohl durch Vermittelung einer Destillation mit Zinkstaub [1]) als auch aus den Zersetzungsproducten der Ammoniumhydroxyde

[1]) v. Gerichten und Schrötter, Ann. Chem. Pharm. 210, 105.

der Morphinäther [1]). Neuerdings sind daran sich anschliessende Beobachtungen von O. Fischer und v. Gerichten [2]) mitgetheilt worden. Von Interesse war es auch, Beziehungen des Thebaïns zum Phenanthren aufzufinden, welche man erwarten durfte bei den nach den Formeln sich ergebenden einfachen Beziehungen zwischen Morphin, Codeïn und Thebaïn:

$C_{17}H_{17}NO\langle^{OH}_{OH}$	$C_{17}H_{17}NO\langle^{OH}_{OCH_3}$	$C_{17}H_{15}NO\langle^{OCH_3}_{OCH_3}$
Morphin	Codeïn	Thebaïn.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben keine abgeschlossenen Resultate gegeben, da das schwer zugängliche Thebaïn die Versuche nur mit kleinen Mengen gestattete, dieselben mögen aber doch hier mitgetheilt werden, da sie für weitere Untersuchungen nicht ganz werthlos sein dürften.

Versetzt man fein gepulvertes Thebaïnmethyljodid, in Wasser suspendirt, mit frischgefälltem Silberoxyd, so macht sich schon beim Stehen in der Kälte ein Geruch nach Trimethylamin bemerkbar. Zur Vollendung der Umsetzung wurde nach eintägigem Stehen und Filtration des Jodsilbers im Wasserbad erwärmt und zugleich Wasserstoff durch die Lösung geleitet. Die entstehende flüchtige Base wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgefangen. Während des Erwärmens schieden sich aus der Lösung dunkelgefärbte, theerige Producte ab; als nach mehrstündigem Erwärmen die Reaction beendet schien, wurde Wasserdampf eingeleitet, um die flüchtigen Basen vollkommen überzutreiben.

Die salzsaure Lösung der flüchtigen Basen wurde eingedampft und die concentrirte Lösung der zurückbleibenden Hydrochloride mit Platinchlorid versetzt, wodurch ein gelbes Platinsalz krystallinisch ausgefällt wurde. Dieses war schon in kaltem Wasser löslich, aber unlöslich in Alkohol; aus Wasser umkrystallisirt, wird es in kleinen, glänzenden Blättchen erhalten. Da eine mikroskopische Untersuchung zeigte, dass noch kleine Verunreinigungen anhafteten, wurde das Salz mit heissem Alkohol behandelt, es sah dann vollkommen homogen aus. Die Analyse gab folgende Resultate:

0.4275 g gaben 0.2137 g Kohlensäure und 0.1385 g Wasser.
0.1973 g gaben 0.073 g Platin.

	Gefunden				
C	13.6	H	3.59	Pt	37.05 pCt.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Formel des Trimethylaminplatinsalzes, $(C_3H_9N\,.\,HCl)_2\,.\,PtCl_4$, welches verlangt:

C	13.5	H	3.77	Pt	37.16 pCt.

[1]) v. Gerichten und Schrötter, diese Berichte XV, 1484. 2179.
[2]) Diese Berichte XIX, 792.

Allerdings ist das Platindoppelsalz des Trimethylamins nach A. W. Hofmann und Hesse[1]) in Alkohol leicht löslich, indessen behauptet Eisenberg[2]) die Schwerlöslichkeit jenes Salzes, Merling[3]) fällt dasselbe durch Alkohol aus der wässrigen Lösung, und diese Beobachtung konnte durch einen Versuch mit Trimethylamin bestätigt werden. Einen sicheren Nachweis der Identität unserer Base mit Trimethylamin konnten wir leider nicht erbringen, da zur Analyse die ganze Menge des erhaltenen Salzes verbraucht war, die Zahlen lassen aber kaum einen Zweifel.

Der Rückstand von der Zersetzung des Thebaïnmethylhydroxyds, die wässrige Lösung und die schon erwähnten ausgeschiedenen theerigen Producte bieten einer Untersuchung viele Schwierigkeiten.

In der wässrigen Lösung sind noch basische Körper, welche in Form der Platinsalze abgeschieden werden konnten, es wurde jedoch keine einheitliche Verbindung aus derselben gewonnen.

Die nicht basischen Spaltungsproducte wurden einer successiven Behandlung mit Eisessig, mit Alkohol und Chloroform unterworfen und die schwerlöslichen Producte sodann in wenig Nitrobenzol gelöst. Auf Zusatz von Petroleumäther schieden sich aus dieser Lösung bei längerem Stehen kleine Nadeln ab.

Diese Nadeln enthalten keinen Stickstoff, sie sind wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Petroleumäther, Chlorwasserstoffsäure und Alkalien, löslich dagegen in Essigsäure, Nitrobenzol oder Chloroform. Bei 280° schmilzt die Verbindung noch nicht.

Die Analyse dieser Verbindung von verschiedener Darstellung gab für die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_3$ stimmende Zahlen.

0.2385 g gaben 0.6485 g Kohlensäure und 0.1152 g Wasser.
0.1469 g gaben 0.3908 g Kohlensäure und 0.0730 g Wasser.
0.1798 g gnben 0.4848 g Kohlensäure und 0.0910 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	73.6	74.1	72.5	73.5	pCt.
H	5.26	5.3	5.5	5.6	»

Ueber die Natur dieser Verbindung können wir uns keine Vorstellung machen, die Unlöslichkeit in Alkalien schliesst die Anwesenheit von Hydroxylen aus, sonst hätte man an ein Oxyphenanthrenderivat denken können, wir glauben es immerhin als wahrscheinlich

---

[1]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 222, 232.
[2]) Eisenberg, Diese Berichte XIII, 1667.
[3]) Merling, Ann. Chem. Pharm. 216, 333.

hinstellen zu dürfen, dass Beziehungen zum Phenanthren vorhanden sind[1]).

Aus dem Theer, welcher bei der Zersetzung des Thebaïnmethylhydroxyds entsteht, konnten ausser der Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ keine Producte isolirt werden, es schienen phenolartige Körper entstanden zu sein, die Zersetzung verläuft offenbar sehr complicirt, die Ausbeute an jener Verbindung $C_{14}H_{12}O_3$ ist nur gering.

Ein bedeutsamer Unterschied des Thebaïns vom Morphin resp. Codeïn zeigt sich darin, dass das Thebaïn sich schon nach Anlagerung eines Alkyljodids spaltet, während aus dem Codeïn das Methylmorphimethin dargestellt werden muss und erst die aus diesem entstehende Ammoniumbase der Spaltung unterliegt.

Unsere Kenntnisse über die Spaltung der Ammoniumbasen unter Einwirkung von Wärme verdanken wir A. W. Hofmann[2]); nach seinen Untersuchungen zerfallen die aliphatischen Ammoniumhydroxyde unter Temperatureinfluss im Sinne der Gleichung:

$$(R)_3N(\overset{II}{R}H)OH = R_3N + \overset{II}{R} + H_2O$$

und eine vorhandene Methylgruppe bleibt stets mit dem Stickstoff verbunden.

Dieser Gesetzmässigkeit schienen sich die Beobachtungen bei Piperidin und Coniin nicht unterzuordnen. Bei dem Dimethylpiperylammoniumhydroxyd, $(C_5H_{10})CH_3N.CH_3OH$, erwartete Hofmann einen Zerfall der Gruppe C_5H_{10}, statt dessen entsteht unter einfacher Abspaltung von Wasser $C_7H_{16}N.OH - H_2O = C_7H_{15}N$ eine tertiäre Base, das Dimethylpiperidin.

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Dimethylpiperidin wird das tertiäre Methylpiperidin zurückgebildet; diese Beobachtung veranlasste Hofmann für Dimethylpiperidin die Constitution

$$(C_5H_9)(CH_3)_2N$$

zu verwerfen und anzunehmen, dass das zweite Methyl ein Wasserstoffatom der Gruppe C_5H_{10} vertreten habe, jenes also: $C_5H_9.CH_3(CH_3)N$ sei, denn aus einer Verbindung der ersten Constitution hätte bei Herausnahme eines Methyls ein secundäres Methylpiperidin entstehen müssen.

---

[1]) Um solche nachzuweisen, wurde die Einwirkung oxydirender Reagentien versucht und Salpetersäure in Essigsäure lieferte eine rothbraune, in Alkalien lösliche Verbindung, welche nach einer Analyse die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_3$ hätte (vergl. Howard, loc. cit.).

[2]) A. W. Hofmann, Diese Berichte XIV, 494, 659, 705.

Erst das Additionsproduct des Dimethylpiperidins mit Jodmethyl, das Trimethylpiperylammoniumhydroxyd zerfällt in dem von Hofmann erwarteten Sinne:

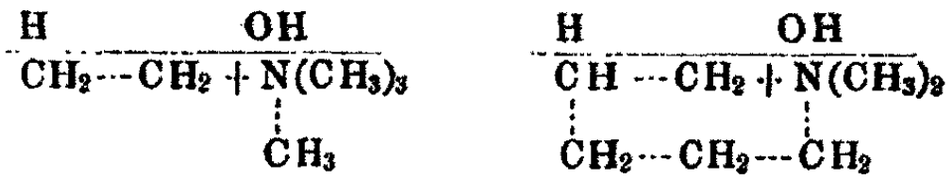
$$C_5H_9(CH_3)_2N.CH_3OH = (CH_3)_3N + H_2O + C_5H_8.$$

Bezüglich der Constitution des Dimethylpiperidins oder des analogen Dimethylconiins sind später[1]) andere Ansichten ausgesprochen worden, nach Ladenburg würde doch die von Hofmann abgelehnte Formel die richtige sein.

Es lässt sich nun auf Grund der allgemein anerkannten Constitutionsformel des Piperidins,

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2---CH_2\\CH_2---CH_2\end{matrix}>NH,$$

zeigen, dass das Verhalten des Methylpiperidins vollkommen den von Hofmann entdeckten Gesetzmässigkeiten entspricht. Die Umwandlung des Dimethylpiperidylammoniumhydroxyds verläuft ganz analog derjenigen des Trimethyläthylammoniumhydroxyds. Bei dem letzteren wird die Aethylgruppe vom Stickstoff losgelöst und es findet Zerfall statt, auch in dem Dimethylpiperidylammoniumhydroxyd wird eine Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelöst, es tritt jedoch kein Zerfall des Moleküls ein, weil das Alkyl zweiwerthig mit dem Stickstoffatom verbunden ist. Die folgenden Formeln zeigen die vollkommene Analogie:



Man kommt so zu der Constitution des Dimethylpiperidins, welche auch Ladenburg aufgestellt hat:

$$CH_2=CH---CH_2---CH_2---CH_2---N.(CH_3)_2$$

und die aus diesem mit Jodmethyl entstehende Ammoniumbase spaltet sich dann wie die aliphatischen Ammoniumhydroxyde:

$$CH_2=CH---CH_2---CH_2---CH_2---N(CH_3)_3OH$$
$$= CH_2=CH---CH_2---CH=CH_2 + (CH_3)_3N + H_2O.$$

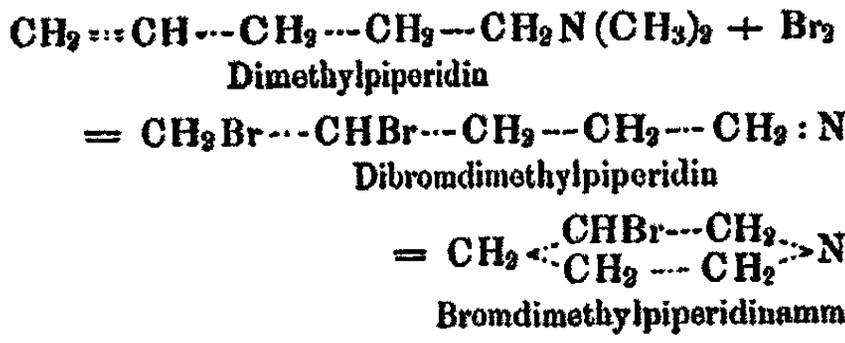
Die von Hofmann beobachtete Zurückverwandlung des Dimethylpiperidins in Methylpiperidin ist dann wohl auf eine primäre Addition von Chlorwasserstoff, Bildung eines Ammoniumchlorids und nachfolgende Abspaltung von Chlormethyl zurückzuführen. Auf eine derartige Interpretation weisst auch die Beobachtung Merling's[2]) hin,

---

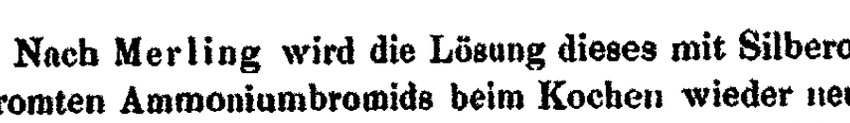
[1]) Michael, Diese Berichte XIV, 3105. Ladenburg, Diese Berichte XVI, 2059.

[2]) G. Merling, Diese Berichte XVII, 2139.

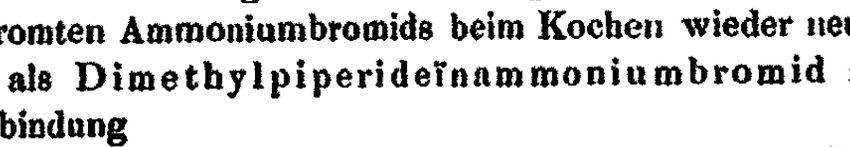
welcher als Einwirkungsproduct von Brom auf Dimethylpiperidin ein Ammoniumbromid erhielt; dieses würde nach obiger Auffassung erst secundär aus einem Dibromdimethylpiperidin entstanden sein und ein solches hat Merling auch beobachtet:



Dimethylpiperidin

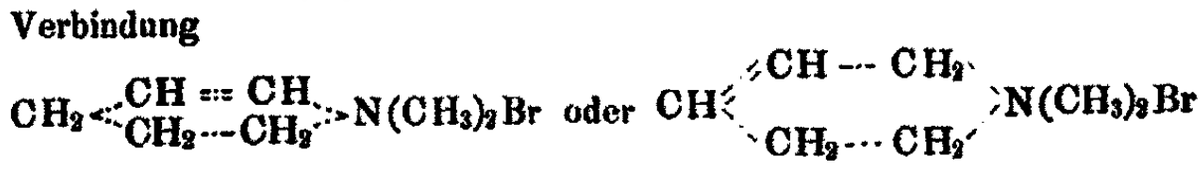


Dibromdimethylpiperidin



Bromdimethylpiperidinammoniumbromid.

Nach Merling wird die Lösung dieses mit Silberoxyd behandelten gebromten Ammoniumbromids beim Kochen wieder neutral, es entsteht die als Dimethylpiperideïnammoniumbromid zu bezeichnende Verbindung



Dimethylpiperideïnammoniumbromid

und das Hydroxyd dieser Ammoniumverbindung liefert in der Wärme das Dimethylpiperideïn, welches Ladenburg[1]) zuerst kennen lehrte und für welches nach seiner Bildungsweise vier verschiedene Constitutionsformeln in Frage kommen.

Mit diesem Dimethylpiperideïn kann man die Reihe der von Merling beobachteten, damals etwas anders gedeuteten, Umwandlungen des Dimethylpiperidins wiederholen und es ist dadurch auch ein Weg gegeben zur Synthese von Piperidinderivaten aus aliphatischen Aminen mit der Atomgruppirung:

Versuche in der Richtung möchten wir uns vorbehalten.

Der Umwandlung des Methylpiperidins in Dimethylpiperidin entspricht die des Methylconiins in Dimethylconiin, des Tropins in Methyltropin, des Codeïns in Methylmorphimethin und Methylmorphiäthin und anderer analoger Umwandlungen von Morphinderivaten, man könnte diese Reactionsvorgänge als Hofmann'sche Spaltung innerhalb des Moleküls bezeichnen; die Ammoniumhydroxyde der Umwandlungsproducte unterliegen dann der Spaltung in stickstofffreie Verbindungen und einfachere Basen.

Man wird hiernach zu dem Schlusse geleitet, dass die Basen, bei welchen eine zweimalige Addition eines Jodalkyles

---

[1]) Ladenburg, Diese Berichte XIV, 1346; XV, 1024.

nothwendig ist, um zu einem Ammoniumhydroxyd zu gelangen, welches beim Erhitzen zerfällt, ein zweiwerthiges Radical an Stickstoff gebunden, einen Kohlenstoff-Stickstoffring, enthalten.

Da nun das Thebaïn sich schon nach Anlagerung eines Alkyljodids so leicht spaltet, kann man umgekehrt schliefsen, dass in diesem der Stickstoff nicht in einem Ring gebunden ist, es wäre dann nicht als Pyridin-Derivat aufzufassen.

---

330. Eug. Lellmann und C. Stickel: Ueber Benzylenderivate.[1])

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

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

Im Anschluss an die Untersuchungen, die der Eine[2]) von uns über aromatische und fette Diamine ausgeführt hatte, schien es wünschenswerth, auch solche Diamidobasen in den Kreis der Betrachtungen zu ziehen, welche eine Amidogruppe im Kern, die andere in der Seitenkette enthalten. Die einfachsten Verbindungen dieser Art würden die drei isomeren Benzylendiamine[3]) $\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ \vdots \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$ sein, welche wahrscheinlich am bequemsten aus den betreffenden Nitrobenzylaminen gewonnen werden konnten. Bis jetzt gelang es indessen nicht, dieser Substanzen habhaft zu werden, deren Darstellung wir auf zwei verschiedenen Wegen versucht haben.

Bei einer Wiederholung der Versuche von Strakosch[4]), welcher Ammoniak auf Paranitrobenzylchlorid einwirken liess, erhielten wir ebenfalls nur die secundäre und tertiäre Base. Nicht glücklicher waren

---

[1]) Auszug aus der Inaug.-Diss. v. C. Stickel, Tübingen, 1886.

[2]) Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 221, 1; 228, 199, 244; Diese Berichte XIX, 808.

[3]) Für den Atomcomplex $\begin{matrix} C_6H_4\cdots \\ \vdots \\ CH_2\cdots \end{matrix}$ möchten wir den Namen Benzylenrest vorschlagen, um anzudeuten, dass sich derselbe zum Benzylidenrest so verhält wie der Aethylen- zum Aethylidenrest.

[4]) Diese Berichte VI, 1056.

wir, als die Einwirkung von Ammoniak auf Orthonitrobenzylchlorid studirt wurde; erhitzt man dieses mit wässrigem Ammoniak im Rohr, so entsteht fast ausschliesslich:

o-Trinitrotribenzylamin, $(C_6H_4.NO_2.CH_2)_3N$

vom Schmelzpunkte 157°, während in ganz geringer Menge daneben eine bei 112° schmelzende Substanz gebildet wird, die vermuthlich die secundäre Base darstellt; zur Analyse reichte die gewonnene Quantität nicht aus. Die tertiäre Verbindung ist in Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Benzol, aus welchem sie in langen gelblichen Nadeln krystallisirt. Mit Säuren bildet sie durch Wasser leicht zersetzliche Salze.

	Berechnet	Gefunden
C	59.7	59.7 pCt.
H	4.3	4.6 »

Ferner versuchten wir durch Einwirkung des *p*-Nitrobenzylchlorids auf Acetamid nach dem Verfahren Rudolph's [1]) das Nitrobenzylacetamid zu erzeugen, aus dem wir durch Verseifung das Nitrobenzylamin zu gewinnen hofften. Beim Erhitzen der beiden Substanzen im Rohr erhielten wir eine in glänzenden Blättchen aus Alkohol krystallisirende, bei 78° schmelzende Verbindung, die sich durch eine Stickstoffbestimmung und ihre Eigenschaften als das schon bekannte Acetat des *p*-Nitrobenzylalkohols erwies.

Ber. für $C_6H_4.NO_2.CH_2OCOCH_3$	Gefunden
N 7.2	7.2 pCt.

Auf den näheren Verlauf der Reaction, der auch bei Gegenwart von Chlorzink sich nicht änderte, sind wir vorläufig nicht näher eingegangen.

Da also die Darstellung der Benzylendiamine (Versuche, die übrigens noch fortgesetzt werden sollen) bisher nicht gelang, so haben wir vorläufig einige Derivate des Orthobenzylendiamins studirt und dabei gefunden, dass sich dasselbe in einem Falle wenigstens ganz wie ein nur im Kern substituirtes Orthodiamin verhält, dass es also mit anderen Worten gleichgültig ist, ob die eine Gruppe des Orthodiamins im Kern oder in der Seitenkette sich befindet. Dieses glauben wir durch folgende Versuche erwiesen zu haben.

Orthonitrobenzylanilin, $C_6H_4.NO_2.CH_2.NHC_6H_5$.

Diese Verbindung gewannen wir aus 1 Mol. *o*-Nitrobenzylchlorid und 2 Mol. Anilin; beide Substanzen wurden in Alkohol gelöst und die Mischung zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Der Alko-

[1]) Diese Berichte XII, 1297.

hol wurde dann abdestillirt und das ölige dunkelrothbraune Product in eine Schale gegossen; nach dem Erkalten zeigte sich am Boden derselben ein gelber pulverförmiger Körper, von welchem eine Probe durch Waschen mit Alkohol leicht gereinigt werden konnte und durch ihr Verhalten gegen Säuren sich als tertiäre Base charakterisirte. Nachdem man das Reactionsproduct behufs Entfernung des überschüssigen Anilins mit Essigsäure behandelt hatte, erstarrte dasselbe auf Zusatz von mässig concentrirter Salzsäure zu einem grauen Krystallbrei, dessen grösster Theil beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Lösung ging, ungelöst blieb nur das gelbe Pulver. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte ein weisses Salz in zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Salzsäure analysenrein waren. Beim Trocknen der Verbindung fand ein Gewichtsverlust statt, der auf Krystallwasser schliessen liess.

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2 . HCl + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	17.0	17.5 pCt.
Cl	11.1	10.8 »

Dieses Salz verliert bei 60° sein Krystallwasser, wird durch viel Wasser dissociirt und bildet mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz. Das Sulfat wird in zu Büscheln vereinigten glänzenden Nadeln gewonnen, die Krystallwasser binden und durch Wasser ebenfalls zerlegt werden.

Um die Basis darzustellen, wurde die Lösung des Chlorhydrates mit Alkali versetzt; hierbei schieden sich gelbe Flocken ab, welche durch die Reactionswärme zu einem braunen Oele zusammenschmolzen. In der Kälte konnte man dasselbe nur schwer zum Erstarren bringen, es wurde daher in Alkohol aufgenommen, aus dem nach längerer Zeit neben öliger Masse schöne rothgelbe Nadeln von starkem Glanz sich abschieden. Die reine Base zeigte den Schmelzpunkt 44°.

	Berechnet	Gefunden
C	68.4	68.9 pCt.
H	5.3	5.5 »

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, schwer löslich in Petroleumäther.

Sie zeigt die eigenthümliche Eigenschaft, dass ihre Krystalle, nachdem sie längere Zeit in einem verschlossenen Röhrchen aufbewahrt sind, beim Berühren allmählich ihren Glanz verlieren und trüb werden. Der Schmelzpunkt dieser unsichtig gewordenen Krystalle liegt bei 57°. Schmilzt man das bei 44° schmelzende Product und lässt es in der Kälte wieder fest werden, so zeigt dasselbe ebenfalls den veränderten Schmelzpunkt 57°; die Basis kommt also in zwei allotropen Modificationen vor. Es gelang übrigens bei mehrfach unter verschiedenen Bedingungen wiederholter Darstellung dieses Körpers nicht wieder die

bei 44° schmelzende Gleichgewichtslage zu erhalten, es resultirte vielmehr stets die stabile bei 57° schmelzende, in braunen, stark glänzenden Prismen krystallisirende Modification. Die Verbrennung dieses Körpers führte zu Zahlen, die für ein Nitrobenzylanilin stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	68.4	68.6 pCt.
H	5.3	5.7 »

Ein Unterschied in den chemischen Eigenschaften bei der Modificationen konnte nicht nachgewiesen werden. Hr. Prof. C. Klein in Göttingen, dem wir eine Probe der schon getrübten (also den Schmelzpunkt der stabilen, aber die Formen der labilen Gleichgewichtslage besitzenden), sowie der durchsichtigen, braunrothen Individuen vom Schmelzpunkt 57° zukommen liessen, hatte die Güte, uns über deren krystallographischen Eigenschaften folgende Mittheilungen zu machen:

»1. Form der labilen Gleichgewichtslage (trübe Krystalle).

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss: $\dot{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0.8585 : 1 : 1.1587.$

$\beta = 87^{\circ}\,42'\,52''.$

Beobachtete Formen: ∞P (110); $P\dot{\infty}$ (011). Die Krystalle sind zum Theil säulenförmig nach ∞P (110) entwickelt, zum Theil nach $P\dot{\infty}$ (011) gestreckt, zum Theil bieten sie beide Formen im Gleichgewicht dar. Keine deutliche Spaltbarkeit.

Optische Untersuchung wegen der trüben Beschaffenheit der Krystalle nicht ausführbar.

2. Form der stabilen Gleichgewichtslage (durchsichtige, braunrothe Krystalle).

Krystallsystem: Triklin.

$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 1.6764 : 1 : ?$

$A = 108^{\circ}\,10'$	$\alpha = 117^{\circ}\,0'$
$B = 134^{\circ}\,6'$	$\beta = 137^{\circ}\,40'\,6''$
$C = 88^{\circ}\,50'$	$\gamma = 69^{\circ}\,38'\,44''$

Beobachtete Formen: $\infty P\bar{\infty}$ (100); oP (001); $\infty P\breve{\infty}$ (010); $\infty,'P$ ($1\bar{1}0$).

Tafelförmig nach $\infty P\bar{\infty}$ (100). Häufig fehlen zu einzelnen Flächen die parallelen Gegenflächen.

Keine deutliche Spaltbarkeit.

Auf $\infty P\bar{\infty}$ im convergenten, polarisirten Lichte ein schief gelegenes Kurvensystem.«

o-Dinitrodibenzylanilin, $(C_6H_4.NO_2.CH_2)_2NC_6H_5$.

Das oben erwähnte gelbe Product wurde aus Eisessig in grünlich gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 206° gewonnen, die nur in diesem Lösungsmittel in merklichen Quantitäten löslich sind.

	Berechnet	Gefunden
N	11.6	11.9 pCt.

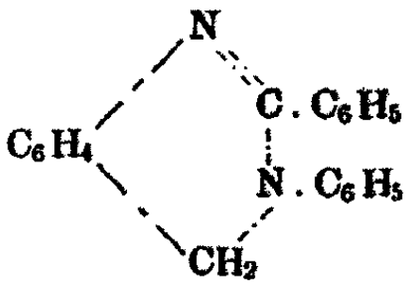
Benzoyl-o-nitrobenzylanilin, $C_6H_4.NO_2.CH_2N{<}^{CO.C_6H_5}_{C_6H_5}$

Die Benzoylirung des Orthonitrobenzylanilins haben wir mit Benzoësäureanhydrid durch zweistündiges Erhitzen auf 120° im Rohre ausgeführt.

Das in der Wärme noch flüssige Product wurde in Chloroform gelöst und diese Lösung mit Soda und Natronlauge so lange geschüttelt, als noch freie Benzoësäure zugegen war. Nachdem mit Salzsäure und Wasser gut nachgewaschen war, liess man das Chloroform abdunsten und erhielt neben einer ganz geringen Menge eines zähen Oeles wohlausgebildete Krystalle. Die zähe Masse kann durch Alkohol, in dem sie viel leichter löslich ist als die Krystalle, von diesen getrennt werden.

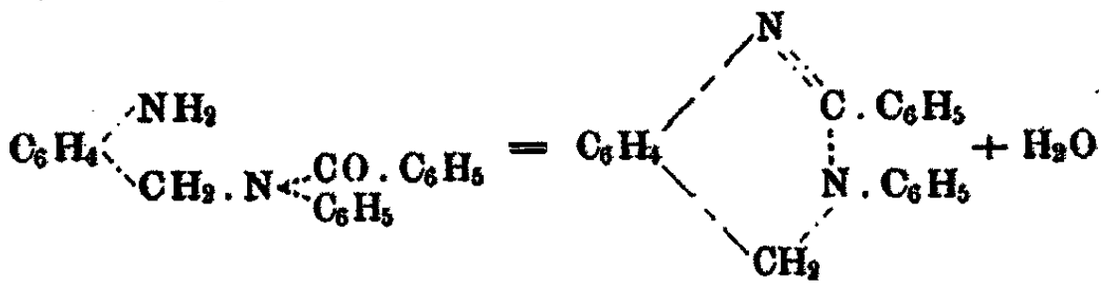
	Berechnet	Gefunden
C	72.3	72.3 pCt.
H	4.8	5.2 »

Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer löslich in Petroleumäther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 101°.

Phenylbenzylenbenzenylamidin, 

Behufs Reduction des eben beschriebenen Benzoylderivates löste man dasselbe in Eisessig, gab concentrirte Salzsäure und Zinn hinzu und erwärmte das Gemisch drei Stunden lang; das nach dem Erkalten in feinen, seideglänzenden Nadeln anschiessende Zinndoppelsalz haben wir mit gelbem Schwefelammonium behandelt und so die freie Basis abgeschieden, die nach zweimaliger Krystallisation aus Aether in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 114.5° gewonnen wurde. Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroïn. Wie die nachstehenden Analysen

ergeben, war durch Reduction des Nitrokörpers ein Benzoylamidobenzylanilin entstanden und durch Wasseraustritt sogleich in Phenylbenzylenbenzenylamidin übergegangen:



	Berechnet	Gefunden
C	84.5	84.2 pCt.
H	5.6	5.9 »

Das Chlorhydrat der Base wird durch Kochen derselben mit mässig starker Salzsäure gewonnen und krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadeln.

	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2 . HCl$	Gefunden
Cl	11.0	10.5 pCt.

Um die allgemeine Gültigkeit der angegebenen Reactionen zu prüfen, haben wir noch einen zweiten Repräsentanten der Gruppe der Benzylenamidine dargestellt.

Orthonitrobenzylparatoluidin, $C_6H_4 . NO_2 . CH_2 . NH . C_6H_4 . CH_3$.

Zur Erzeugung dieses Körpers haben wir 1 Theil Nitrobenzylchlorid mit 4 Theilen Paratoluidin eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt, das nach dem Erhalten erstarrte Product durch Essigsäure vom überschüssigen Toluidin befreit und aus Alkohol umkrystallisirt; der Schmelzpunkt der in fast quantitativer Ausbeute gewonnenen Base lag bei 72°.

	Berechnet	Gefunden
C	69.4	69.2 pCt.
H	5.8	5.9 »

Die Verbindung bildet derbe Krystalle von gelber Farbe, ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, weniger leicht in Ligroïn; mit Säuren addirt sie sich zu farblosen Salzen, die durch viel Wasser zerlegt werden. Das in Nadeln krystallisirende Chlorhydrat hat die Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}N_2O_2 . HCl$:

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.7	12.5 pCt.

Mit Platinchlorid entsteht ein schwerlösliches Doppelsalz; das Sulfat krystallisirt in dünnen, glänzenden Blättchen. Neben dieser

secundären Base erhielten wir eine sehr geringe Menge einer höher schmelzenden Substanz, die vermuthlich das Dinitrodibenzyltoluidin darstellt, aber nicht näher untersucht wurde.

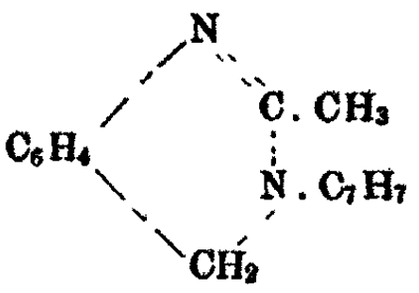
Acetylorthonitrobenzylparatoluidin,

$$C_6H_4 . NO_2 . CH_2N\begin{cases} CO . CH_3 \\ C_7H_7 \end{cases}$$

Die eben beschriebene Base wurde zum Zwecke der Acetylirung mit Acetanhydrid im molecularen Verhältnisse drei Stunden auf 130° im Rohr erhitzt, der Röhreninhalt in Chloroform gelöst und die Lösung zur Entfernung von Essigsäure mit Sodalösung geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb eine zähe, gelbliche Masse zurück, die in der Kälte beim Umrühren erstarrte und durch wiederholte Krystallisation aus Chloroform und Aether in derbe, bei 65° schmelzende Krystalle übergeführt wurde.

	Berechnet	Gefunden
C	67.7	67.4 pCt.
H	5.6	5.7 »

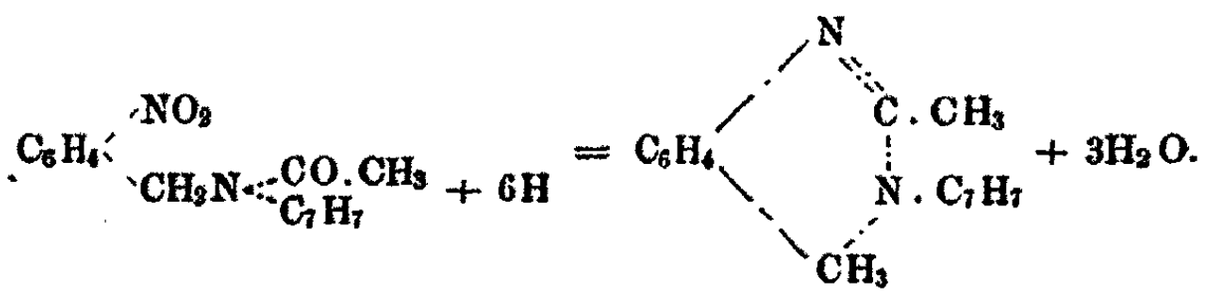
Paratolylbenzylenäthenylamidin, C_6H_4



Die Amidirung der Acetverbindung nahm man in der oben beschriebenen Weise mit Eisessig, Salzsäure und Zinn vor, nur wurde, da keine Krystallisation des Reductionsproductes erfolgte, durch Wasserzusatz dasselbe abgeschieden. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Aether erhält man das Amidin in feinen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 79°.

	Berechnet	Gefunden
C	81.4	81.2 pCt.
H	6.8	7.4 »

Die Reaction ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



Die Base ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich.

Aus der Bildung der beiden beschriebenen Amidinbasen ergiebt sich, dass aromatische Diamine, welche die eine Amidogruppe im Kern, die andere in einer zu dieser in der Orthostellung befindlichen Methylgruppe enthalten, ebenso befähigt sind Anhydrobasen zu bilden wie die nur im Kern substituirten Orthodiamine. Ob auch die übrigen für Orthodiamine charakteristischen Reactionen eintreten, kann erst nach Gewinnung der Benzylendiamine selbst ermittelt werden.

Benzylenimide, $C_6H_4\begin{cases}NH\\CH_2\end{cases}$.

Im Anschluss an das Gesagte sollen noch kurz einige Beobachtungen, die wir bei der Reduction der Nitrobenzylchloride machten, angeführt werden. Paranitrobenzylchlorid geht nach Rudolph[1]) mit Salzsäure und Zink, Zinn oder Eisen in Paratoluidin über. Es erschien nun nicht uninteressant, die Einwirkung eines Reductionsgemisches, welches keinen Wasserstoff entwickelt, wie Zinnchlorür und Salzsäure, auf die Nitrobenzylchloride kennen zu lernen. Beim Orthoderivat konnte man vermuthen, dass die folgenden Processe eintreten würden:

I. $C_6H_4 . NO_2 . CH_2Cl + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_4 . NH_2 . CH_2Cl + 3SnCl_4 + 2H_2O.$

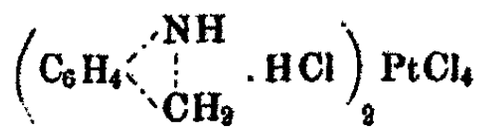
II. $C_6H_4\begin{cases}NH_2\\CH_2Cl\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}NH\\CH_2\end{cases} + HCl.$

Soweit die noch nicht ganz beendigten Versuche schon einen Schluss gestatten, spielt sich der angegebene Vorgang in der That so ab.

Trägt man in eine auf 100° erwärmte Lösung des Vierfachen der berechneten Menge Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure Orthonitrobenzylchlorid ein, so beginnt, nachdem das Chlorid geschmolzen ist, nach wenigen Minuten eine von stürmischem Aufkochen begleitete Reaction, die man durch Kühlung so weit als möglich mässigt. Nach dem Erkalten der rothbraunen Lösung konnte durch vorsichtigen Wasserzusatz ein orangegelbes, amorphes Zinndoppelsalz ausgefällt werden, welches man absaugte und mit etwas starker Salzsäure nachwusch. Aus dieser Doppelverbindung haben wir die Base nach der bei den Anhydrobasen beschriebenen Methode als ein graugelbes, in Chloroform und Eisessig lösliches Pulver gewonnen, allein bis jetzt ebenso wie ihre Salze nicht im krystallisirten Zustande darstellen können. Die Lösung der Base in Salzsäure ist dunkelweinroth und fluorescirt; das Chlorhydrat löst sich in kalter Salzsäure leichter als

[1]) Diese Berichte XIX, Pat. 73.

in heisser und wird daher beim Kochen theilweise gefällt. Die Base lässt sich durch Alkali, von dem der erste Tropfen im Ueberschuss Entfärbung hervorruft, vollständig ausfällen. Lässt man eine salzsaure Lösung über Schwefelsäure stehen, so trocknet sie, ohne zu krystallisiren, zu einer rothgelben, durchsichtigen, homogenen Masse ein; aus der Lösung des Chlorhydrates fällt mit Platinchlorid ein amorphes, rothbraunes Pulver aus, dessen Zusammensetzung

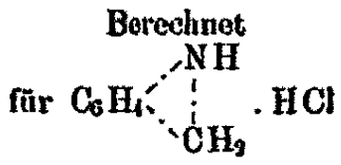


sich aus folgender Analyse ergiebt:

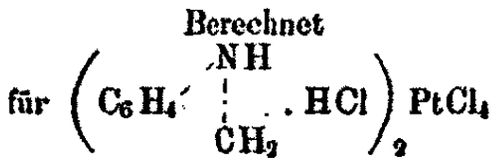
	Berechnet	Gefunden
Pt	31.4	31.2 pCt.

Wider Erwarten wurde aus dem Paranitrobenzylchlorid in derselben Weise eine ganz ähnliche Substanz gewonnen.

Eine Chlorbestimmung des durch Eintrocknen erhaltenen Chlorhydrates gab folgendes Resultat:

	Berechnet für 	Gefunden
Cl	25.0	24.9 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet ein unlösliches, amorphes, rothbraunes Pulver:

	Berechnet für 	Gefunden
Pt	31.4	31.2 pCt.

Auch hier gelang es bisher nicht, die Base im krystallisirten Zustande zu gewinnen.

Diese Untersuchungen sind noch zu vervollständigen, und namentlich wird festzustellen sein, ob den als Benzylenimiden beschriebenen Verbindungen nur die einfache Formel oder ein Vielfaches derselben zukommt, oder ob die geschilderten Substanzen vielleicht als Gemische polymerer Körper zu betrachten sind.

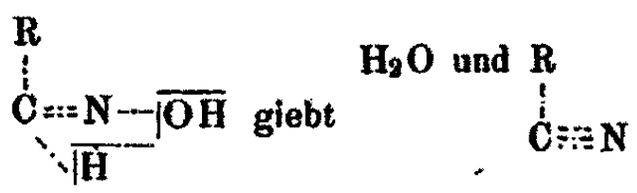
Diese Abhandlung war bereits niedergeschrieben, als im letzten Hefte dieser Berichte eine Arbeit der HHrn. Amsel und Hofmann über die Darstellung eines Benzylendiamines (vermuthlich des Paraderivates) erschien; sollte es gelingen, auch die beiden Isomeren desselben zu erzeugen, so wäre die Möglichkeit gegeben, das Verhalten dieser Verbindungen mit dem der drei Phenylendiamine zu vergleichen.

---

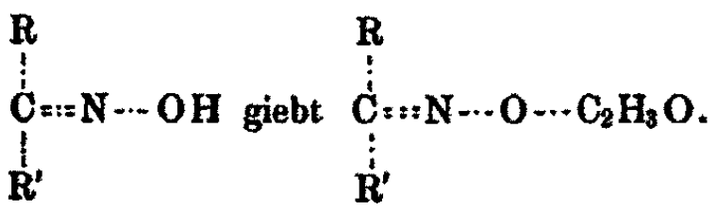
331. Victor Meyer und A. W. Warrington: Vorläufige Mittheilung über Basen aus Aldoximen.

(Eingegangen am 11. Juni.)

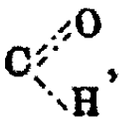
Soweit man nach den bisherigen Erfahrungen urtheilen kann, zeigen häufig die Aldoxime einer- und die Acetoxime andrerseits ein verschiedenes Verhalten gegen Acetylchlorid. Während jene Wasser abspalten und Nitrile geben, liefern diese Acetyläther.



aber

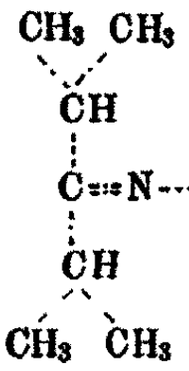


Eine Ausnahme bildet, nach den Untersuchungen, welche Nägeli im Laboratorium des Einen von uns anstellte, das Camphoroxim; es giebt, wie die Aldoxime, Wasser ab und liefert ein Anhydrid, welches Heinich Goldschmidt und Zürrer als das Nitril der Campholensäure erkannten.

Diese Thatsache deutet darauf hin, dass ein Wasserstoffatom des Camphers sich in einer ähnlich exponirten Stellung befindet, wie das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe  , resp. der Aldoximgruppe  , und wenn auch der sich aufdrängende Schluss, dass das Camphoroxim zu den Aldoximen, also der Campher zu den Aldehyden zu rechnen sei, gegenüber dem Gesammtverhalten des letzteren nicht aufkommen durfte, so war doch andrerseits die Frage angeregt, ob Acetoxime von bekannter Structur, welche ähnlich isolirt gestellte Wasserstoffatome enthalten, sich analog verhalten werden.

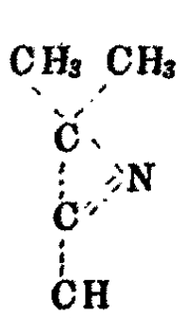
Die leichte Angreifbarkeit der sogenannten tertiären Wasserstoffatome ist neuerdings besonders durch die Untersuchungen von Richard Meyer bekannt geworden. Es schien uns wichtig zu prüfen, wie ein Acetoxim, welches an dem Kohlenstoffatom neben der Isonitrosogruppe ein tertiäres Wasserstoffatom enthält, sich gegen Acetylchlorid verhalten werde. Wir führten zu diesem Zwecke das Isobutyron in ein Acetoxim über, welches in der üblichen Weise leicht erhalten

werden kann und ein farbloses, bei 180° C. siedendes Oel von der Zusammensetzung:

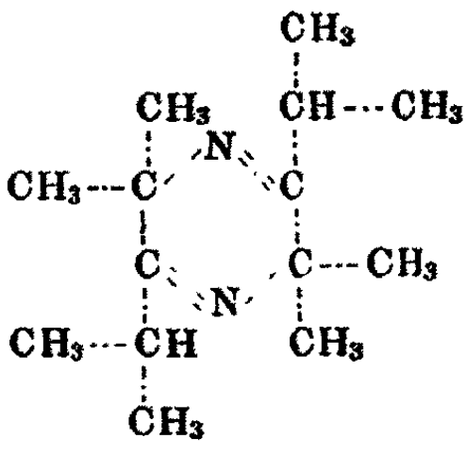


bildet. Dieser Körper reagirt leicht und — bei Anwendung der gehörigen Vorsichtsmaassregeln — glatt mit Chloracetyl, liefert aber kein Acetylderivat, sondern, wie die meisten Aldoxime[1]) und das Camphoroxim, ein Anhydrid, welches aber in diesem Falle kein Nitril, sondern eine wohl charakterisirte Base ist.

Das Einwirkungsproduct des Chloracetyls auf das Oxim löst sich in Wasser — es ist das Chlorhydrat der Base — und fügt man zu der Lösung festes Kali, so steigt ein Oel von intensivem Alkaloïdgeruch an die Oberfläche, welches destillirt werden und auch in krystallinischer Form erhalten werden kann. Die Frage, ob die neue Base die Structur



event. auch die verdoppelte Formel:



habe, wird zunächst geprüft, und ebenso soll das Verhalten anderer Acetoxime, welche tertiäre, secundäre und primäre Wasserstoffatome neben der Isonitrosogruppe enthalten, eingehend untersucht werden. Normalbutyron lieferte uns ein um 10° höher siedendes, dem beschriebenen isomeres Acetoxim, welches mit Chloracetyl keine Base, sondern einen Ester gab.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Ueber das abweichende Verhalten des Terephtalaldoxims vergl. Westenberger, Dissertation, Zürich 1883, und Diese Berichte XVI, 2995.

332. Alfred Biedermann: Ueber das Thiophenol und das α-Naphtol der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Das Phenol des Thiophens hat bekanntlich bisher nicht erhalten werden können. Von Interesse erschien es mir daher, wenigstens zum Thiophenol des Thiophens, zu dem Mercaptan $C_4H_3S{-}SH$, zu gelangen.

Da ich nach vergleichenden Versuchen in der Benzolreihe fand, dass zur Gewinnung des Phenylsulfhydrats am besten die Methode von R. Otto[1]) geeignet ist, so versuchte ich auf ganz analoger Weise, das Thiënylmercaptan darzustellen. Zunächst wurde das Thiophenmonosulfosäurechlorid, aus diesem die Sulfinsäure und durch Reduction der letzteren das gesuchte Mercaptan erhalten.

Thiophenmonosulfosäure lässt sich, wie ich fand, am besten folgendermaassen erhalten: 20 g Thiophen werden mit circa 3 Liter gereinigtem Petroläther[2]) verdünnt und mit 300 ccm concentrirter Schwefelsäure so lange tüchtig durchgeschüttelt, bis eine Probe der Petrolätherlösung die Indopheninreaction des Thiophens (mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure blauviolette Färbung) nicht mehr oder nur noch ganz schwach giebt.

Die Umwandlung des Thiophens in die Monosulfosäure ist nach circa zweistündigem Schütteln vollendet.

Die Lösung der Thiophenmonosulfosäure in concentrirter Schwefelsäure wird vom Petroläther getrennt und sofort in kaltes Wasser gegossen, um einer Zersetzung der gebildeten Sulfosäure durch den Ueberschuss der concentrirten Schwefelsäure vorzubeugen.

Aus dieser wässerigen Lösung wurde nun Bleisalz und Natronsalz der Thiophenmonosulfosäure auf bekannte Weise gewonnen.

Ausbeute: Aus 100 g Thiophen circa 100 g $C_4H_3SSO_3Na$.

Das Thiophensulfosäurechlorid $C_4H_3SSO_2Cl$ wird nach den Angaben von Weitz in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten.

Thiophensulfinsäure, C_4H_3SSOOH.

Für die Gewinnung der Benzolsulfinsäure, sowie des Phenylsulfhydrats giebt R. Otto[3]) eine Methode an, welche sich direct auf die Thiophenreihe übertragen lässt.

---

[1]) Diese Berichte X, 939.

[2]) Man reinigt den Petroläther durch wiederholtes Durchschütteln mit rauchender Schwefelsäure.

[3]) Diese Berichte X, 939.

Suspendirt man ein wenig des Thiophenmonosulfosäurechlorids in kaltem Wasser und trägt Zinkstaub in dies Gemisch ein, so wird das Säurechlorid alsbald unter Erwärmung in das Sulfinsalz umgewandelt. Durch abwechselndes Eintragen von Säurechlorid und Zinkstaub gelang schliesslich die vollständige Umwandlung des ersteren in das sulfinsaure Zinksalz. Es ist zweckmässig, die Reaction durch Kühlen mit kaltem Wasser nicht gar zu heftig werden zu lassen.

Da sowohl das α-Thiophenmonosulfosäurechlorid, sowie auch die α-Thiophensulfinsäure von L. Weitz bereits näher beschrieben sind, so wurde von einer Untersuchung dieser Verbindungen Abstand genommen und das sulfinsaure Zinksalz direct der Reduction zu Sulfhydrat unterworfen.

Thienylsulfhydrat, $C_4H_3S{-}SH$.

In ein, lebhaft Wasserstoffgas entwickelndes Gemisch von granulirtem Zink und Salzsäure wurde das auf eben beschriebene Weise erhaltene thiopensulfinsaure Zink in kleinen Portionen allmählich eingetragen, wobei eine allzu starke Erwärmung zu vermeiden ist. Nach beendigter Reduction wird in die schwach saure Flüssigkeit ein Ueberschuss von Zinkstaub eingetragen und erwärmt.

Durch Versetzen mit Salzsäure wird das freie Thienylmercaptan abgeschieden und kann durch Wasserdampf überdestillirt werden. Aus dem wässerigen Destillat extrahirt man das Mercaptan durch Aether, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und fractionirt. — Man erhält so ein hellgelb gefärbtes Oel, welches, der Analyse unterworfen, für Thienylmercaptan stimmende Zahlen ergab:

0.0942 g Substanz gaben 0.3762 g $BaSO_4$ = 0.05166 g Schwefel.

Berechnet für C_4H_3SSH	Gefunden
S 55.17	54.84 pCt.

Das Thiophensulfhydrat stellt in reinem Zustande ein schwach gelb gefärbtes bei circa 166° (uncorr.) siedendes Oel dar, von höchst unangenehmem Geruche, welcher dem des Phenylmercaptans sehr ähnlich ist.

Schon L. Weitz erwähnt in seiner Abhandlung über Sulfinsäure die geringe Ausbeute, welche deren Darstellung aus Thiophenmonosulfosäurechlorid ergiebt. Auch ich erhielt äusserst geringe Mengen an Mercaptan: Je 30 g Säurechlorid gaben bei wiederholten Versuchen nur ½—¾ g Thienylsulfhydrat; während ich bei vollständig analogem Arbeiten in der Benzolreihe nahezu theoretische Ausbeuten erhielt. Diese Thatsache bestätigt von neuem die verhältnissmässig schwierige Durchführung von Reductionen in der Thiophenreihe, welche ja auch bei der Gewinnung des Thiophenins (Amidothiophens) beobachtet ist.

Lässt man Thienylsulfhydrat längere Zeit an der Luft stehen, so verwandelt sich dasselbe allmählich in einen festen krystallinischen Körper — wahrscheinlich Thienyldisulfid $C_4H_3S---S---S---C_4H_3S$.

Concentrirte Schwefelsäure löst Thienylmercaptan mit hellgelber Farbe; diese Lösung zeigt bei Zusatz von wenig Isatin eine prachtvoll violette Färbung.

Die *alkoholische* Lösung von Thienylsulfhydrat giebt folgende charakteristische Fällungen:

Mit Bleiacetat — orangegelben kryst. Niederschlag,
» Eisenchlorid — hellgelben, amorphen Niederschlag,
» Cobaltnitrat — chocoladenbraunen Niederschlag,
» Eisenvitriol — grauweisse Fällung,
» Silbernitrat — hellgelben Niederschlag,
» Kupfersulfat — hellgrünen Niederschlag,
» Platinchlorid — gelben Niederschlag.

Mit Diazokörpern tritt das Thienylmercaptan zu Azofarbstoffen zusammen. Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Thienylmercaptankalium eine Lösung von Diazobenzolchlorid, so erhält man eine orangefarbene krystallinische Fällung, mit Diazobenzolsulfonsäure eine blutrothe Färbung.

Diese letztere Reactionen sind besonders interessant, zeigen dieselben doch ein vollständig verschiedenes Verhalten des Thiophenmercaptans gegenüber dem Phenylmercaptan. Letzteres rengirt nämlich nicht mit Diazokörpern, während die Umsetzungen des Thienylsulfhydrats mit den oben erwähnten Diazoverbindungen sofort eintreten.

Eine analoge Verschiedenheit der Thiophen- und Benzolderivate hat O. Stadler[1]) bereits bei den Amidoderivaten derselben beschrieben. Nach Stadler rengirt Thiophenin sofort auf Diazobenzolchlorid und Diazobenzolsulfosäure unter Bildung gemischter Azokörper von den Formeln:

$C_6H_5N=\!=N---C_4H_3S---NH_2HCl$ *und* $(C_6H_4SO_3Na)---N=\!=N---C_4H_3SNH_2$,

während Anilin unter diesen Bedingungen nur unter Bildung von Diazoamidokörpern rengirt. Die Wasserstoffatome des Thiophens sind also in jeder Hinsicht leichter substituirbar als diejenigen des Benzols.

Oxythionaphten.

Fittig und Erdmann[2]) zeigten, dass die, zuerst von Perkin aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium dargestellte, später von Fittig und Jayne[3]) näher studirte Isophenyl-

[1]) Diese Berichte XVIII, 2316.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 242.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 216, 97.

crotonsäure beim Erhitzen theilweise, unter Abspaltung von Wasser in α-Naphtol übergeht.

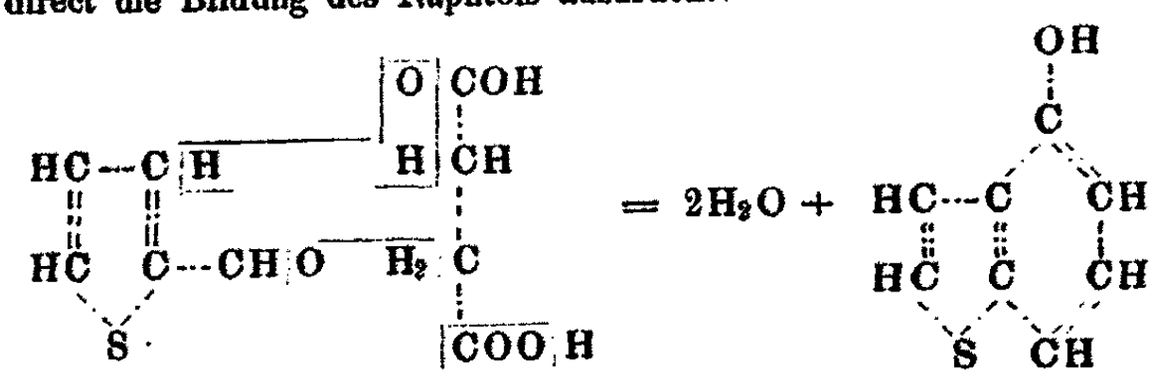
Ich habe, ausgehend vom Aldehyde der Thiophenreihe, welchen ich kürzlich beschrieb, den analogen Versuch angestellt.

Erhitzt man ein Gemenge von 6.8 g Thiophenaldehyd, 10 g feingepulvertem, bei 140° scharf getrocknetem bernsteinsaurem Natron und 6 g Essigsäureanhydrid auf etwa 135°, so bräunt sich die Mischung allmählich unter Kohlensäureentwickelung.

Nach ca. 6 stündigem Erhitzen wird die Reactionsmasse in heisser verdünnter Natronlauge gelöst und alkalisch, zur Entfernung des noch unveränderten Thiophenaldehyds, mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wurde das Naphtol aus der wässrigen Natronlösung durch einen Kohlensäurestrom in Form weisser Flocken gefällt, dasselbe mit Aether aufgenommen und nach Entfernung des letzteren mit sehr viel Wasserdampf überdestillirt. Aus dem wässrigen Destillat wurde das Oxythionaphten wiederum durch Aether extrahirt, und daraus schön krystallisirt erhalten.

Die Natronlösung, aus der das Naphtol durch Kohlensäure gefällt worden war, enthält jetzt noch ein Gemisch von Säuren, welche durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether gewonnen und direct durch weiteres Erhitzen in das Naphtol verwandelt werden.

Die Bildung des Oxythionaphtens wird durch folgende Gleichung wiedergegeben, welche — unter Uebergehung der Zwischenproducte — direct die Bildung des Naphtols ausdrückt:



β-Thiophenaldehyd. Bernsteinsäure.

Die Analyse des Oxythionaphtens gab folgende Zahlen:
0.0700 g Substanz gaben 0.1096 $BaSO_4$ = 0.01505 g S.

	Gefunden	Ber. für C_8H_5SOH
S	21.50	21.33 pCt.

Das Oxythionaphten krystallisirt aus Alkohol und Aether, und sublimirt in schönen, langen, weissen Nadeln von phenolartigem Geruche, die einen Schmelzpunkt von 72° besitzen. In Wasser ist

Oxythionaphten nur schwer löslich, löst sich aber leicht in verdünnten Alkalien.

Reactionen des Oxythionaphtens.

Setzt man zu einer wässrigen Lösung von Diazobenzolsulfosäure ein wenig einer alkalischen Lösung von Oxythionaphten, so erhält man eine intensiv orangerothe Färbung ($C_6H_4 \cdots N = N \cdots C_8H_4S \cdots OH$)

$$SO_3K.$$

Nimmt man statt Diazobenzolsulfosäure Diazobenzolchlorid, so bekommt man eine gelbe krystallinische Fällung,

$$(C_6H_5 \cdots N = N \cdots C_8H_4S \cdots OH).$$

Eine wässrige Lösung von Oxythionaphten, mit Eisenchlorid versetzt, scheidet allmählich violette Flocken ab.

Chlorkalk zu einer wässrigen Lösung von Oxythionaphten hinzugefügt, giebt zuerst eine grüne, dann violette Färbung.

Bromwasser erzeugt in einer klaren, wässrigen Oxythionaphtenlösung eine Trübung.

Ebenfalls zeigt Oxythionaphten die Lustgarten'sche Naphtolreaction: erwärmt man eine alkalische Oxythionaphtenlösung mit Chloroform, so entsteht eine intensive blaugrüne Färbung.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Oxythionaphten mit hellgelber Farbe, fügt man zu dieser Lösung etwas Isatin hinzu, so tritt eine violette Färbung ein — Indopheninreaction.

Oxythionaphten löst sich in der Wärme in concentrirter Salpetersäure; durch Zusatz von Wasser zu der hellrothen Lösung fallen orangerothe Flocken aus, welche sich in Alkalien mit braunrother Farbe lösen.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Nitrosodimethylanilin und Oxythionaphten, so färbt sich dieselbe allmälig prächtig blau, — die der Napthtolblaubildung in der Benzolreihe entsprechende Reaction.

Sonach gleicht das α-Naphtol der Thiophenreihe in allen seinen Reactionen auf's vollkommenste dem gewöhnlichen α-Naphtol. Leider ist dasselbe nur schwierig zu gewinnen, da die Ausbeute viel schlechter ist als in der Benzolreihe.

Aus diesem Grunde begnügte ich mich die angeführten Reactionen nur qualitativ zu verfolgen, und verzichtete auch auf die Isolirung der Thiënylparaconsäure und Thiënylisocrotonsäure, deren Bildung derjenigen des Naphtols vorhergeht. — Es sei bemerkt, dass die Naphtolbildung das erste Beispiel sogenannter Orthocondensation in der Thiophenreihe ist.

Man kennt nunmehr folgende alkoholartigen Derivate des Thiophens:

Nitrothiënol: $C_4H_2S<^{NO_2}_{OH}$ (V. Meyer u. Stadler),

Thenylalkohol: $C_4H_3S-CH_2OH$ (Biedermann [1]),

Thiotenol (Methyl-Thiënol) $C_4H_2S<^{CH_3}_{OH}$ (Paal),

Oxythionaphten: $C_6H_3<^{C_2H_2S}_{OH}$ (Biedermann).

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

---

333. F. Muhlert: Ueber Methylthiophensulfosäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Während die Sulfosäuren des Thiophens leicht erhalten werden können, ist es bekanntlich bisher auf keine Weise gelungen, die homologen Thiophene in reine Sulfosäuren überzuführen [2]).

Vor einiger Zeit fand nun Hr. Krekeler im hiesigen Laboratorium, dass man bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Acetophenon und auf die Acidothienone leicht Benzol- und Thiophensulfosäuren erhalten kann, indem der Acetylrest als Essigsäure abgespalten und durch die Sulfogruppe ersetzt wird. Ich unternahm es daher, nach der neuen Methode die Darstellung der Sulfosäure eines homologen Thiophens zu versuchen. Ich wählte das β-Thiotolen aus Theer.

Ich bereitete mir das von Demuth beschriebene (Diese Berichte XVIII, 3024) Acetomethylthienon (Siedepunkt 224°). Zum Sulfuriren verwandte ich rauchende Schwefelsäure, da Hr. Brunswig im hiesigen Laboratorium bei einem Versuche, Acetothienon in die Sulfosäure zu verwandeln, mit der rauchenden Säure, die schon bei relativ niederer Temperatur einwirkt, zu sehr guten Resultaten ge-

---

[1]) In meiner bezüglichen Abhandlung ist durchgängig an Stelle von »Thenyl« — so nenne ich, das dem Benzyl entsprechende Radical $C_4H_3S-CH_2$ — in Folge eines Druckfehlers »Thiënyl« gesetzt, welche Bezeichnung ja das Radical C_4H_3S bedeutet.

[2]) Ueber Versuche zu diesem Ziele vergl. V. Meyer und H. Kreis, Diese Berichte 1884, 788; Bonz, Dissertat. Zürich, 1885.

langt war, während bei der Anwendung gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure in der Hitze meist zugleich Disulfosäure entsteht.

Die Ersetzung der Acetylgruppe durch die Sulfogruppe, welche bei niederer Temperatur nur unvollständig und begleitet von anderen Umsetzungen eintritt, lässt sich glatt ausführen, wenn man folgendermaassen operirt:

10 g Acetomethylthienon wurden auf etwa 100° C. erwärmt, dann rasch 15 g rauchende Schwefelsäure zugefügt und über freier Flamme vorsichtig weiter erwärmt, bis Schäumen und starker Geruch nach schwefliger Säure eintrat. Nun wurde, nachdem die Masse erkaltet war, allmählich mit Wasser verdünnt, die entstandene Essigsäure (Nachweis durch Eisenchlorid und den Geruch des Essigäthers) durch Destillation mit Wasserdämpfen entfernt und die zurückbleibende Flüssigkeit mit Bleicarbonat im Ueberschuss versetzt. Die von Carbonat und Sulfat abfiltrirte Lösung wurde zunächst mit Thierkohle entfärbt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es hinterblieb ein völlig weisses Salz. Dasselbe wurde im Toluolkocher bis zum constanten Gewicht getrocknet und der Analyse unterworfen.

I) 0,1913 Pb-Salz gaben 0,1041 $PbSO_4$ entsprechend 0,0711 Pb.
II) 0,2246 Pb-Salz gaben 0,1213 $PbSO_4$ entsprechend 0,0829 Pb.

	Ber. f. $C_4H_2S\begin{cases}CH_3\\SO_3Pb\end{cases}$	Gefunden
I.	36,89	37,16 pCt.
II.		36,91 »

In Wasser ist das Bleisalz, wie auch alle anderen Salze der Säure, sehr leicht löslich.

Freie Methylthiophensulfosäure.

Die freie Säure wurde erhalten durch Uebersättigen der wässerigen Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der vom Schwefelblei abfiltrirten Lösung auf dem Wasserbade. Sie hinterbleibt als ein dicker, an der Luft sich roth färbender Syrup, welcher auch in der Kälte nicht erstarrt. Derselbe wurde der Analyse nicht unterworfen.

Um die Säure als Abkömmling des Thiotolens sicher zu charakterisiren, wurden 0.3 g des Bleisalzes mit dem gleichen Gewicht Chlorammonium trocken destillirt. Es ging ein Oel über, welches in prachtvoller Weise die Laubenheimer'sche Reaction zeigte.

Methylthiophensulfosaures Kalium.

Aus dem Bleisalz, mittelst verdünnter Pottaschelösung bereitet, wurde das Salz im Vacuum über Schwefelsäure stehen gelassen. Es krystallisirt in unscheinbaren, weissen Warzen. Dieselben wurden

durch Abpressen sorgfältig von der Mutterlauge befreit und über Chlorcalcium bis zum constant bleibenden Gewicht getrocknet. Von dem getrockneten Salz wurde eine Krystallwasserbestimmung vorgenommen. Es verlor schon bei 107° (im Toluolkocher) alles Krystallwasser, im Xylolbade nahm es an Gewicht nicht mehr ab.

0.0784 g Kaliumsalz verloren 0.0016 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
¼ Mol. H_2O	2.04	2.04 pCt.

0.0768 g wasserfreies Salz gaben 0.0311 g K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
K	18.06	18.18 pCt.

Methylthiophensulfosaures Zink.

Die wässerige Lösung der freien Säure wurde mit überschüssigem Zinkcarbonat aufgekocht. Nachdem vom Ueberschuss des Carbonats abfiltrirt und die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft war, krystallisirte das Salz in kleinen farblosen Spiessen.

0.0850 g des über Chlorcalcium getrockneten Salzes verloren 0.0108 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
3½ Mol. H_2O	13.07	12.71 pCt.

0.743 g wasserfreies Salz gaben 0.0142 g ZnO.

	Berechnet	Gefunden
Zn	15.51	15.34 pCt.

Andere Salze, wie Baryum- und Silbersalz, konnten nur in amorphem Zustande erhalten werden und wurden deshalb nicht analysirt.

α-Methylthiophensulfochlorid.

3 g Kaliumsalz wurden mit 5 g Phosphorpentachlorid unter Erwärmen verrieben. Bald trat eine lebhafte Reaction unter gleichzeitiger Verflüssigung der ganzen Masse ein. Die ölige Masse wurde nun in Eiswasser gegossen und mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten hinterblieb ein Oel (circa 2.5 g), welches auch bei einer Temperatur von —10° nicht fest wurde. Dasselbe wurde längere Zeit gelinde erwärmt und schliesslich im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab keine genau stimmenden Werthe:

0.2199 g Substanz gaben 0.1646 g AgCl, entsprechend 0.0407 g Cl und 0.5025 g $BaSO_4$, entsprechend 0.0694 g S.

	Berechnet	Gefunden
Cl	17.86	18.50 pCt.
S	32.65	31.54 »

Offenbar war die Substanz nicht völlig rein; da ihre Eigenschaften eine weitere Reinigung nicht zulassen, verwandelte ich sie in das

Methylthiophensulfamid,

welches mit Ammoncarbonat in bekannter Weise erhalten wurde. Die Reactionsmasse wurde mit Aether extrahirt, welcher beim Verdunsten weisse warzenförmige Krystalle hinterliess. Dieselben wurden durch Abpressen möglichst von noch anhaftendem Oele befreit und ihre ätherische Lösung mit Thierkohle gekocht. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Substanz liegt zwischen 78—80°.

Die Analyse ergab einen der Theorie entsprechenden Stickstoffgehalt.

0.0974 g Substanz gaben 6 ccm feuchten Stickstoff bei einem Druck von 758 mm und einer Temperatur von 1° C.

	Berechnet	Gefunden
N	7.91	7.64 pCt.

Durch diese Untersuchung sollte lediglich die Existenzfähigkeit von homologen Thiophensulfosäuren im reinen Zustande bewiesen werden. Da dies Ziel erreicht war, wurde die Arbeit nicht weiter fortgeführt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

334. Louis E. Levi: Ueber Diphenylthienylmethan.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Bekanntlich ist es bisher nicht gelungen, ausgehend vom Amidothiophen (Thiophenin), zu Körpern, welche dem Rosanilin analog wären, zu gelangen. Es schien möglich, derartige Substanzen von Körpern abzuleiten, die dem Triphenylmethan entsprechen, und ich habe daher versucht, solche darzustellen. In erster Linie erstrebte ich die Gewinnung des Körpers $HC\langle^{C_6H_5}_{C_6H_5}_{C_4H_3S}$, welcher durch Ueberführung in ein nitrirtes Carbinol und Reduction ein Analogon des Fuchsins zu geben versprach. Obwohl ich das Resultat, trotz vielfacher Versuche, nicht erreicht, will ich doch den neuen, dem Triphenylmethan entsprechenden Körper, welchen ich erhielt, hier beschreiben.

Hemilian[1]) fand, dass bei der Einwirkung von Benzhydrol auf Benzol bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd Triphenylmethan gebildet wird. Die Frage lag nahe, ob das Thiophen, da es in seinen Reactionen so viel Aehnlichkeit mit dem Benzol hat, auch in dieser Umsetzung das Benzol vertreten könnte. Daher habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer das Verhalten des Thiophens gegen Benzhydrol untersucht.

Diphenylthienylmethan, $HC\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_4H_3S\end{cases}$.

Mischt man überschüssiges Phosphorpentoxyd mit einem Gemenge von 10g Benzhydrol und 5g Thiophen, am besten in einer Röhre, die man nachher zuschmelzen kann, so erwärmt sich die Masse stark und färbt sich dunkelbraun. Dieses Gemisch wurde unter Luftabschluss bei Zimmertemperatur circa 24 Stunden stehen gelassen und dann der Ueberschuss von Phosphorpentoxyd und die gebildete Phosphorsäure durch Waschen mit Wasser entfernt. Merkwürdigerweise geht die Synthese hier schon in der Kälte vor sich — ein neuer Beweis, um wie viel leichter die Wasserstoffatome des Thiophens substituirt werden, als die des Benzols. Das zurückbleibende braune Oel wurde mit Aether ausgezogen und die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nun wurde der Aether abgedampft und der Rückstand auf freiem Feuer destillirt. Hierbei geht zuerst unangegriffenes Thiophen und Diphenylmethan über, dann steigt die Temperatur rasch auf 310° C. Zwischen 310°—340° destillirt ein hellgelbes Oel, welches noch Benzhydrol enthält. Um aus dem Gemisch das reine Product zu isoliren, wurde das Oel wiederholt fractionirt und dadurch ein Oel gewonnen, das von 330°—340° C. siedet. Durch Umrühren erstarrt es zu einem Krystallbrei. Das aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Product bildet schöne, weisse Blättchen von 63° Schmelzpunkt, welche in Eisessig, Benzol, Ligroïn, Aether und Alkohol leicht löslich sind. Aus einer heiss gesättigten Lösung in Benzol krystallisirt das Diphenylthienylmethan in derben Nadeln, die an der Luft sehr schnell verwittern und dann zu einem weissen Pulver zerfallen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1940 g Substanz gaben 0.1776 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2C_4H_3SCH$
S	12.57	12.80 pCt.

[1]) Diese Berichte VII, 1203.

Die Bildung von Diphenylthienylmethan aus Benzhydrol und Thiophen vollzieht sich, analog wie die des Triphenylmethans, nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CHOH + C_4H_4S = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_4H_3S \end{matrix}\!\!>\!CH + H_2O.$$

Bekanntlich krystallisirt das Triphenylmethan mit einem Molekül Benzol. Dieselbe Eigenthümlichkeit zeigt auch sein schwefelhaltiges Analogon.

$$(C_6H_5)_2C_4H_3SCH + C_6H_6.$$

Diese Verbindung wird erhalten, indem man Diphenylthienylmethan in reinem Benzol auflöst und langsam krystallisiren lässt. Sie bildet derbe Nadeln von 48° Schmelzpunkt, die nach längerem Stehen ihr Krytallbenzol verlieren. Die Analyse bestätigte die oben gegebene Formel.

0.14 g Substanz verloren bei 35° 0.0335 g Benzol.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)_2C_4H_3SCH + C_6H_6$
C_6H_6	23.80	23.78 pCt.

Ich habe auf jede nur irgend mögliche Art versucht, Oxy-, Nitro- und Amidoderivate des neuen Körpers zu gewinnen, aber alle Versuche waren erfolglos. Auch habe ich ihn nach der Friedel-Crafts'schen Methode acetylirt und das erhaltene Keton:

$$HC\!\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_4H_2S\text{--}CO\text{---}CH_3 \end{matrix}$$

nitrirt; allein es bildete sich unter Abspaltung des Thiophenrestes vom Methankohlenstoffatom nur Nitroacetothiënon. Die Lösung des Eingangs genannten Problems musste ich daher leider aufgeben.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

335. Franz Walder: Zur Kenntniss der Benzylderivate des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Da bisher alkylirte Hydroxylamine nur sehr wenig studirt worden sind, nach den Beobachtungen aber, welche Schramm im Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer in Zürich gemacht hat, das Dibenzylhydroxylamin sich mit grösster Leichtigkeit und in prachtvollen Krystallen erhalten lässt, so habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer diesen Körper zum Ausgangspunkte gewählt, um die alkylirten Hydroxylamine einem näheren Studium zu unterziehen.

Behufs Darstellung des Dibenzylhydroxylamins werden in einem Kolben 30 g Benzylchlorid, 30 g salzsaures Hydroxylamin und 60 g krystallisirte Soda in Wasser und Aethylalkohol gelöst und zwar mit der Vorsicht, dass das salzsaure Hydroxylamin und die Soda in möglichst wenig Wasser gelöst werden und für das Benzylchlorid gleichfalls eben nur die zur vollständigen Lösung erforderliche Menge Alkohol genommen wird. Die klare Lösung wird alsdann etwa ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Während des Erkaltens sammeln sich am Boden prächtig weisse, feine Krystalle, die nach völligem Erkalten den Kolben in zolllangen Nadeln beinahe ganz durchziehen und durch Filtration und Waschen mit verdünntem Alkohol und nachheriges Trocknen auf dem Wasserbad leicht rein erhalten werden können. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH_2Cl \\ C_6H_5 . CH_2Cl \end{matrix} + H_2N . OH = \begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ C_6H_5 . CH_2 \end{matrix}\!\!>\!N . OH + 2HCl.$$

Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwieriger, aber doch vollkommen, in Salzsäure, wenig in heissem Wasser, aber unlöslich in Ammoniak und Natronlauge. Schmp. 123° (uncorr.) — Auffallend ist, dass trotz mehrfacher Abänderungen in der Darstellungsweise des Dibenzylhydroxylamins doch nie die theoretische Ausbeute erzielt werden konnte, indem auf obiges Mengenverhältniss statt der berechneten 24 g stets höchstens 14—15 g der reinen Verbindung entstanden. Da bei der Reaction nicht die Spur von färbender oder harziger Substanz entsteht, so schloss ich, dass noch irgend welche Nebenreactionen eintreten; auch erhielt ich aus der von den Krystallen abfiltrirten Lösung bei weiterem Eindampfen noch einen neuen Körper, mit dessen Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Die Analysen nachstehender Salze bestätigen, dass Dibenzylhydroxylamin von der Formel $(C_6H_5 . CH_2)_2 . N . OH$ vorlag.

Das salzsaure Salz, $(C_6H_5 . CH_2)_2 . N . OH . HCl$, fällt direct krystallinisch beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in eine Lösung von Dibenzylhydroxylamin in absolutem Aether. Durch Umkrystallisiren erhält man das Salz in perlmutterglänzenden, länglichen Blättchen:

0.1942 g Substanz gaben 0.1108 g Chlorsilber. Berechnet auf obige Formel 14.23 pCt.; gefunden 14.11 pCt. Chlor.

Weitere Derivate waren nun bisher nicht dargestellt. Ich bereitete zunächst

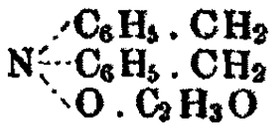
das Platindoppelsalz; es krystallisirt nach dem Eindunsten aus der Mischung alkoholischer Lösungen von Dibenzylhydroxylamin und Platinchlorid in kleinen, braunrothen, spitzen Krystallen, die in Wasser schwer löslich sind. Eine Platinbestimmung ergab:

0.2153 g Substanz (bei 80° getrocknet) hinterliess nach dem Glühen 0.0504 g Platin.

	Berechnet für $(C_{14}H_{16}NO)_2 . PtCl_6$	Gefunden
Pt	23.50	23.41 pCt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin. Acetyldibenzylhydroxylamin.

Durch Behandlung von Dibenzylhydroxylamin mit Acetylchlorid wird die Verbindung



gebildet, aber nur, wenn jeder Ueberschuss von Chloracetyl vermieden wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol erhält man sie in prachtvoll weissen, federförmigen Krystallen vom Schmp. 173° C. In Wasser ist sie ziemlich schwer, dagegen in Alkohol leicht löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1762 g Substanz [im Toluolkocher (107° C.) getrocknet] gaben bei 9.5° C. und 752 mm Bar. 8.1 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $(C_6H_5 . CH_2)_2 . N . O . OC_2H_3$	Gefunden
N	5.49	5.47 pCt.

Spaltung des Dibenzylhydroxylamins in Bittermandelöl und Benzylamin.

Lässt man aber einen Ueberschuss von Acetylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin einwirken, so resultirt eine gelbe Flüssigkeit, aus der mittelst Aether ein Oel ausgezogen werden kann, dessen Fractionirung zwei Destillate lieferte, ein farbloses, bei 180° siedendes, und

eines, das bei ca. 350° kochte und gelblich gefärbt war. Der leichtflüchtigste Theil erwies sich als Benzaldehyd, dessen Vorliegen durch Beobachtung aller charakteristischen Reactionen und Oxydation an der Luft zu Benzoësäure bewiesen ward.

Die Fraction 350° ist Benzoësäurebenzyläther; das Oel erstarrte beim wiederholten Destilliren in der Vorlage zu gelben, sternförmigen Krystallen, die an Bittermandelöl erinnernden Geruch besassen und bei Handwärme schmolzen.

Die Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser ergab das salzsaure Salz des Dibenzylhydroxylamins:

0.1358 g Substanz gaben 0.0786 g Chlorsilber, entsprechend 14.29 pCt. Chlor. Berechnet für $(C_6H_5 . CH_2)_2 . N . OH . HCl$ 14.23 pCt. Chlor.

Aus der noch restirenden Mutterlauge scheidet Natronlauge ein Oel aus, das bei der fractionirten Destillation grösstentheils constant bei 183° C. überging. Es zeichnete sich besonders durch einen den Aminbasen zukommenden eigenartigen Geruch aus; auch erwies sich das Oel in Wasser auffallenderweise löslich. Die Beobachtung, dass eine Probe des Oeles, auf ein Uhrglas gebracht, nach kurzer Zeit in ein krystallinisches Carbonat überging, liess das Oel als Benzylamin erkennen, welche Annahme durch eine Stickstoffbestimmung sich bestätigte:

0.1408 g des farblosen Oeles gab bei 8° C. und 752 mm Barom. 15.8 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_6H_5 . CH_2 . NH_2$	Gefunden
N	13.08	13.40 pCt.

Die weitere Prüfung ergab, dass vorliegende Base leicht in Aether, Alkohol und Wasser löslich ist, durch Natronlauge aber aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden werden kann.

In der salzsauren Lösung erzeugte Platinchlorid sofort einen gelben Niederschlag in dünnen, glänzenden Flittern, der sich beim Erwärmen wieder löste. Aus der eingedampften Lösung krystallisirte alsdann das Doppelsalz in gelben Tafeln aus, die in Alkohol schwer löslich sind. Die Analyse erwies das Vorliegen von Benzylaminplatinchlorid. 0.1222 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0382 g Platin.

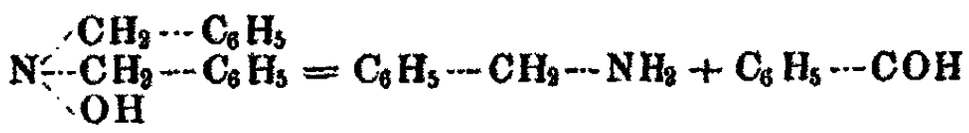
	Ber. für $(C_7H_9 . N . HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	31.45	31.17 pCt.

Ein höher (erst über 300° C.) siedender Antheil erwies sich als in Wasser ganz unlöslich; in einer Kältemischung erstarrte er nicht. Eine nur minimale Ausbeute dieses Oeles erlaubte keine Analyse.

Sonach entstehen bei der Umsetzung des Dibenzylhydroxylamins mit überschüssigem Acetylchlorid:

Salzsaures Benzylamin,
Bittermandelöl, sowie
etwas Benzoësäurebenzylester,

und es war danach anzunehmen, dass das Acetylchlorid als solches nicht mitgewirkt, vielmehr das Dibenzylhydroxylamin sich im Sinne der Gleichung:



gespalten habe.[1])

War diese Vermuthung richtig, so musste eine ähnliche Spaltung sich auch ohne Acetylchlorid erreichen lassen.

Einwirkung mit Salzsäure gesättigten Eisessigs auf Dibenzylhydroxylamin.

In der That findet durch mehrstündiges Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig[2]) eine glatte Spaltung in Benzylamin und Benzaldehyd statt.

Durch geeignete Isolirung der Componenten des Spaltungsproductes wurde erstens das salzsaure Benzylamin in kleinen Blättchen (Schmp. über 200° C. [unter Zersetzung]) gewonnen, dessen Analyse ergab:

0.3325 g Substanz gaben 0.3284 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_5.CH_2NH_2.HCl$	Gefunden
Cl 24.72	24.43 pCt.

Die freie Base, durch Natronlauge abgeschieden, zeigte den Siedepunkt 180—184°, und war in Alkohol und Wasser leicht löslich.

---

[1]) Dies sicher zu stellen, schien um so wichtiger, als E. v. Meyer und Nietzky unlängst darauf hingewiesen haben, dass der Sauerstoff des Hydroxylamins, dieses ausgesprochen reducirend wirkenden Körpers, bisweilen stark oxydirend wirken kann. Uebrigens zeigten ter Meer und ich schon vor vielen Jahren, dass Hydroxylamin Aldehyd zu Essigsäure oxydiren kann. Hier läge eine intramolekulare Selbstoxydation vor; das benzylirte Hydroxylamin geht in Benzylamin über, die andere Benzylgruppe wird zu Bittermandelöl oxydirt. Die kleine Menge gebildeten Benzoësäurebenzyläthers entsteht, indem Bittermandelöl in bekannter Weise in Benzoësäure und Benzylalkohol gespalten wird. Victor Meyer.

[2]) Beim Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit starker Salzsäure tritt keine Spaltung ein, sondern man erhält nur das salzsaure Salz.

Der Luft ausgesetzt, bildete sie bald das kohlensaure Salz, Eigenschaften, die die Identität mit Monobenzylamin beweisen.

Noch wurde das Platinsalz dargestellt, das aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid als gelber Niederschlag gefällt wird. Durch Umkrystallisiren erhielt ich hellgelbe, dünne Tafeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

0.2356 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0739 g Platin.

Ber. für $(C_7H_9.N.HCl)_2.PtCl_4$		Gefunden
Pt	31.46	31.37 pCt.

Das Bittermandelöl wies ich durch die Bildung der Phenylhydrazinverbindung nach, die als unlöslicher Niederschlag vom Schmelzpunkt $151^1/_2{}^0$ C. erhalten wurde; ferner durch die bekannte Fuchsinschwefligsäurereaction. — 4 g Dibenzylhydroxylamin ergaben 1.4 g Benzaldehyd und 1.7 g salzsaures Benzylamin.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin verläuft nicht glatt. Sowohl bei Anwendung gleicher Moleküle wie auch eines Ueberschusses von Benzoylchlorid entsteht neben einem zähen, stark aromatisch riechenden Oele nur salzsaures Dibenzylhydroxylamin, gemäss der Analyse:

0.2145 g Substanz gaben 0.1249 g AgCl.

Ber. für $(C_6H_5.CH_2)_2.N.OH.HCl$		Gefunden
Cl	14.23	14.35 pCt.

Das Oel erwies sich durch die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes als Benzoësäurebenzyläther. Gelbe Nadeln, bei 20° C. schmelzend. Unzersetzt siedend bei 350° C.

Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid.

Durch Behandlung von Dibenzylhydroxylamin mit anderthalb Molekülen Jodmethyl und Natrium (letzteres in der 10fachen Menge Alkohol gelöst) konnte ich nicht, wie zu erwarten, zu einem methylirten Benzylhydroxylamin gelangen. Aus dem Reactionsproduct erhielt ich weisse, spitze Krystalle, deren Analyse auf die Formel $(C_6H_5.CH_2)_2.NO.C_6H_5CH_2.C_6H_5CH_2J$ stimmte.

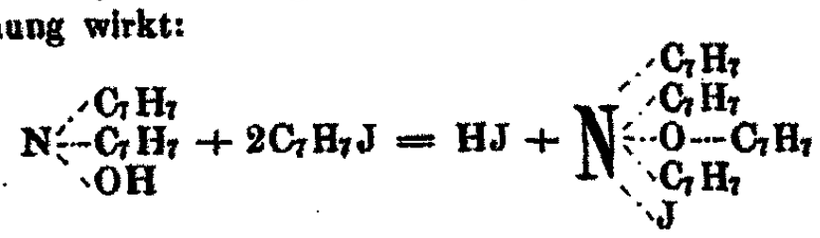
I. 0.0952 g Substanz gaben 0.0422 g AgJ.
II. 0.0642 g Substanz gaben 0.0292 g AgJ.

Ber. auf obige Formel		Gefunden I.	Gefunden II.
J	24.36	24.0	24.45 pCt.

Schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Aether. Schmelzpunkt 148° C. —

Die Bildung des Tetrabenzylhydroxylammoniumjodids mittelst Jodmethyl ist wohl so zu verstehen, dass sich dies Jodür mit einem

Theil der Benzylverbindung zu Jodbenzyl umsetzt, und dies gemäss der Gleichung wirkt:



Die Existenz des Körpers bietet in mehrfacher Hinsicht Interesse und zunächst ist er die erste Ammoniumverbindung, welche vom Hydroxylamin derivirt; ferner aber ist seine leichte Entstehung unter den genannten, seiner Bildung scheinbar wenig günstigen Umständen um so auffallender, als Tetrabenzylammoniumverbindungen bisher bekanntlich nicht haben erhalten werden können. Marquardt hat vielmehr gezeigt (diese Berichte XIX, 1030), dass sich Tribenzylamin nicht mit Benzylchlorid verbindet.

Versuche, Tetrabenzylhydroxylammoniumverbindungen direct aus Hydroxylamin aufzubauen, haben noch zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Ich beabsichtige indessen, dieselben fortzuführen, sowie überhaupt die Benzylammoniumverbindungen des Hydroxylammoniums weiter zu studiren. Heut will ich nur noch anführen, dass das Tetrabenzylammoniumjodid, wie zu erwarten war, durch Kalilauge nicht zersetzt wird, dagegen mit feuchtem Silberoxyd eine leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Base erzeugt.

Tribenzylhydroxylamin.

Durch anhaltendes Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit viel Benzylchlorid in alkoholischer Lösung erhält man, nach Entfernung von noch unverändertem Benzylchlorid mittelst Aether, direct das salzsaure Tribenzylhydroxylamin, das durch Verdunsten der wässerig alkoholischen Lösung in weissen, zu Gruppen vereinigten Krystallen gewonnen werden kann. Die getrockneten Krystalle sind in Wasser ziemlich schwer löslich, in Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 171—172° C.

0.2139 g Substanz gaben 0.0913 g Chlorsilber.

	Berechnet für $(C_6H_5CH_2)_2.N.OC_6H_5CH_2HCl$	Gefunden
Cl	10.46	10.51 pCt.

Die freie Base krystallisirt aus Aether in weissen, kurzen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 119° C. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.3002 g Substanz gaben bei 3.5° C. und 751 mm Barom. 11.2 ccm feuchten Stickstoff.

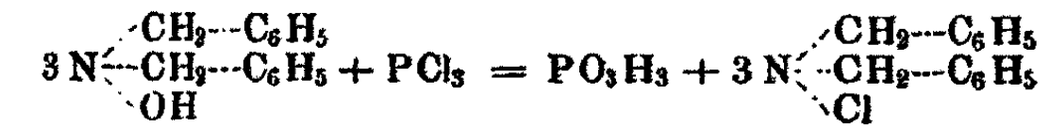
Berechnet für $(C_6H_5.CH_2)_2.N.O.C_6H_5CH_2$		Gefunden
N	4.61	4.54 pCt.

Das Platindoppelsalz: $[(C_6H_5.CH_2)_2.N.O.C_6H_5CH_2.HCl]_2PtCl_4$ erhält man aus einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mittelst concentrirter Platinchloridlösung in röthlichgelben, kleinen Krystallen, die in Alkohol schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 150° C.

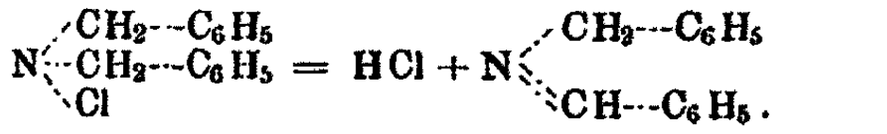
0.1522 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0299 g Platin, entsprechend 19.6 pCt. Berechnet auf obige Formel 19.4 pCt. Platin.

Dibenzylhydroxylamin und Phosphortrichlorid.

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid hoffte ich, gemäss der Gleichung:



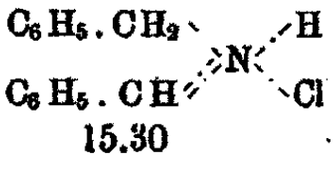
die Hydroxylgruppe des Dibenzylhydroxylamins durch Chlor ersetzen zu können. Die Reaction tritt in der That sehr leicht ein, aber der wahrscheinlich zuerst entstandene Körper geht, unter Abspaltung und Wiederanlagerung von Salzsäure, in einen isomeren über:



So erhielt ich glatt das salzsaure Salz einer Base, die ich als Benzyl-Benzenylamin betrachten möchte.

Phosphortrichlorid wirkt äusserst heftig auf Dibenzylhydroxylamin ein. Die gepulverte Base wird sehr allmählig in kleinen Portionen in einen Ueberschuss des Chlorids eingetragen, das Product mit Eiswasser versetzt und die Lösung durch Eindampfen concentrirt. Bald krystallisirt das salzsaure Salz in langen, schmalen, benzoësäureähnlich scheinenden Blättchen und Tafeln. Schmp. 251° C. ohne Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heifsem, dagegen in Alkohol leicht löslich.

0.2285 g Substanz gaben 0.1384 g Chlorsilber.

Ber. für 		Gefunden
Cl	15.30	15.01 pCt.

Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Kalilauge die freie Base anfänglich als weissen, flockigen Niederschlag aus, der

sich aber bald zu Oeltröpfchen vereinigt und mittelst Aether leicht isolirt werden kann. Nach Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein hellgelbes Oel, das unzersetzt bei ungefähr 300° C. überging. Die Base besitzt einen starken, ammoniakähnlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Mit Säuren verbindet sie sich sogleich zu in Wasser ziemlich schwer löslichen Salzen.

0.1997 g Substanz gaben bei 20.5° C. und 750 mm Barometer 13.1 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$C_6H_5 . CH_2 \diagdown \diagup N$ $C_6H_5 . CH \diagup$		Gefunden
N	7.18		7.39 pCt.

Die Base hat fast die Zusammensetzung und auch die meisten Eigenschaften des Dibenzylamins. Ich werde sie mit diesem noch besonders vergleichen. In der That wäre es denkbar, dass sie mit ihm identisch und nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ N \\ C_6H_5 . CH_2 \\ OH \end{matrix} + PCl_3 = PO\,Cl_3 + \begin{matrix} C_6H_5 . CH_2 \\ N \\ C_6H_5 . CH_2 \\ H \end{matrix}$$

entstanden ist.

Platinchlorid fällt aus der alkoholisch-salzsauren Lösung der Base das Platindoppelsalz als krystallinischen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, sich in prächtig goldgelben, kleinen Krystallen darbot.

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base sogleich zu einem krystallinischen Additionsproduct.

Diese Untersuchungen setze ich fort.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

336. F. Ahrens: Ueber Derivate der Terephtalsäure.

(Eingegangen am 11. Juni.)

I. Ueberführung der Terephtalsäure in Trimellithsäure.

Nachdem Traugott Sandmeyer gezeigt hatte, dass die Amidobenzoësäuren in glatter Weise in Cyanbenzoësäuren und dann durch Verseifung in die entsprechenden Dicarbonsäuren übergeführt werden können, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer zu untersuchen begonnen, ob auch die Amidoderivate der Dicarbonsäuren, der Phtalsäuren nach der Sandmeyer'schen Reaction in Cyanverbindungen und Tricarbonsäuren umgewandelt werden können. Es wurden zuerst mit der Amidoterephtalsäure Versuche angestellt. Aber es zeigte sich bald, dass hier beim Arbeiten nach den Sandmeyer'schen Vorschriften keine Resultate erzielt wurden, denn die Amidoterephtalsäure ist so schwach basisch, dass sie sich nur mit viel concentrirter Säure zu Salzen zu vereinigen vermag, und ihre Salze sind so unbeständig, dass sie schon bei Anwesenheit von Wasser in ihre Componenten gespalten werden. Diese Umstände verhindern die Ausführung der Sandmeyer'schen Reaction in ihrer gewöhnlichen Form, da nach dem Gesagten die Diazotirung der Amidoterephtalsäure in verdünnten Lösungen nicht möglich ist.

Um diesem Uebelstande abzuhelfen, wurde zunächst versucht, die Basicität der Amidoterephtalsäure und somit ihre Löslichkeit in Säuren zu verstärken, dadurch, dass der Wasserstoff der Carboxylgruppen durch Methylgruppen ersetzt, die Säure in einen Aether übergeführt wurde. Aber auch dieser Weg zeigte sich nicht als zweckmässig, da selbst die Salze des Aethers durch Wasser zersetzt werden.

Deshalb wurde von mir die Diazotirung der Amidoterephtalsäure nach der alten Methode durch Einleiten von salpetriger Säure ausgeführt und der Versuch, wie folgt, angestellt.

1 Theil Amidoterephtalsäure wurde in einer kleinen Porzellanschale fein gepulvert, mit 1 Theil concentrirter Salzsäure übergossen, das Ganze zu einem Brei angerührt und einige Zeit stehen gelassen; dann wurde durch den Brei ein kräftiger Strom salpetriger Säure 10 Minuten durchgeleitet und die Masse in die siedende Cyankaliumkupfersulfatlösung langsam unter fortwährendem Umrühren eingetragen.

Diese Lösung wurde so bereitet, dass 6 g Kupfersulfat in 50 g Wasser gelöst und in die heisse Lösung 10 g Cyankalium allmählich eingetragen wurden. Es entsteht zuerst ein Niederschlag, der sich aber beim weiteren Kochen wieder löst.

Beim Eintragen des Diazoterephtalsäurechlorids in diese heisse Lösung trat eine heftige Gasentwicklung ein, so dass es zweckmässig ist, den Versuch in einem geräumigen Gefäss anzustellen. Die

entstandene braune Lösung wurde erkalten gelassen und die Cyanterephtalsäure, die in der stark alkalischen Lösung aufgelöst war, durch Säuren auszufällen versucht, wobei das unlösliche Cyankupfer mit ausfiel. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und, nach dem Auswaschen mit Alkohol extrahirt, wobei sich aber zeigte, dass derselbe gar keine organische Substanz enthielt. Die entstandene Säure musste also leicht löslich und im Filtrat enthalten sein. Dies wurde daher mit Aether ausgeschüttelt und der Aether verdunsten gelassen. Es resultirte eine gelbe, amorphe Masse, die sich nicht umkrystallisiren und reinigen liess, aber doch in diesem rohen Zustande annähernd den Stickstoffgehalt der Cyanterephtalsäure zeigte.

Stickstoffbestimmung.

0.1530 g der Substanz ergaben, mit Kupferoxyd und vorgelegtem Kupfer verbrannt, 10 ccm Stickstoff bei 11° C. und 752 mm Barometerstand.

Ber. für $C_6H_3\begin{cases}COOH\\CN\\COOH\end{cases}$		Gefunden
N	7.3	7.7 pCt.

Da das Reactionsproduct in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, wurde versucht, dasselbe durch Umkrystallisiren zu reinigen, allein es schied sich immer in Häuten am Rande des Gefässes aus. (Ob es eine wirkliche Cyanverbindung ist oder nicht vielmehr Phtalimidcarbonsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\CN\\COOH\end{cases}$ oder $C_6H_3\begin{cases}CO-\\C(NH)-O\\COOH\end{cases}$, oder vielleicht ein Gemisch beider, lasse ich dahingestellt.)

Ich hielt es daher für besser, gleich das Rohproduct zu verseifen. In einem weiten langen Probierrohr wurde das gelbe Product so lange mit Kalilauge aufgekocht, bis keine Ammoniakentwickelung mehr zu bemerken war. Zweckmässig ist es, die Kalilauge in mässiger Verdünnung anzuwenden, auch nicht zu stark und durchaus nicht länger als zur Beendigung der Ammoniakentwickelung zu kochen, da sonst die eine Carboxylgruppe abgespalten wird und die Trimellithsäure in Isophtalsäure übergeht.

Die alkalische Lösung wurde dann angesäuert, von dem Ausgeschiedenen, welches zum grössten Theil aus Isophtalsäure bestand, abfiltrirt und die Lösung mehrfach mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Körper zurück, der, mit wenig kaltem Wasser digerirt, sich löste. Die Lösung wurde einige Male mit Thierkohle aufgekocht und dann der Krystallisation überlassen. Das erst nach mehreren Tagen sich Ausscheidende zeigte den Schmelzpunkt der Trimellithsäure, 216—217° C. Eine Analyse des Silber-

salzes zeigte dann auch, dass man es mit einer dreibasischen Säure zu thun hatte.

0.3150 g Substanz lieferten 0.1930 g Silber oder 61.3 pCt., entsprechend der Formel $C_6H_3\begin{cases}COOAg\\COOAg\\COOAg\end{cases}$.

Berechnet	Gefunden
61.1	61.3 pCt.

Beim Erhitzen geht die freie Säure unter Abspaltung von Wasser in ein Anhydrid über, wie dies v. Baeyer bei der Trimellithsäure beobachtet hat.

II. Derivate der Terephtalsäure.

Bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien zur vorstehenden Arbeit wurde ich gewahr, dass verschiedene Abkömmlinge der Terephtalsäure, die ich für diese Untersuchungen brauchte, noch gar nicht dargestellt und untersucht waren, so z. B. der Nitroterephtalsäuremethyläther, $C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\NO_2\\COOCH_3\end{cases}$, dessen ich behufs der Darstellung des Amidoäthers bedurfte.

Der Körper wird leicht erhalten, wenn man das Silbersalz mit Jodmethyl am Rückflusskühler aufkocht. Das Reactionsproduct wird mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Lösung krystallisirt der Ester in prachtvollen Prismen, die bei 70° schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2130 g Substanz ergaben, mit Kupferoxyd und vorgelegten Kupfer verbrannt, 10 ccm Stickstoff bei 10° C. und 755 mm Barometerstand, entsprechend 5.65 pCt.

Berechnet	Gefunden
5.8	5.65 pCt.

Amidoterephtalsäuredimethyläther, $C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\NH_2\\COOCH_3\end{cases}$.

Derselbe kann aus dem Nitroester durch Reduction, sowie aus dem entsprechenden Silbersalze mit Jodmethyl dargestellt werden. Er krystallisirt am Besten aus der ätherischen Lösung beim langsamen Verdunsten.

Sein Schmelzpunct liegt bei 126° C., seine alkoholische und ätherische Lösung zeigen im hohen Grade die blaue Fluorescenz, welche Warren de la Rue und H. Müller als charakteristisch für die Amidoterephtalsäure und ihre Derivate beobachtet haben.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Resultate:

0.2140 g der Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 11° C. und 753 mm Barometerstand, entsprechend 6.63 pCt.

Berechnet	Gefunden
6.67	6.63 pCt.

Das salzsaure Salz des Aethers, $C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\NH_2.HCl\\COOCH_3\end{cases}$

wurde erhalten, indem trocknes Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Esters geleitet wurde. Schon nach kurzer Zeit schied sich das Salz in weissen Nadeln aus. Es ist sehr unbeständig, Wasserzusatz spaltet es sogleich in seine Componenten.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0.2150 g Substanz gaben 0.1204 pCt. AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	14.2	13.9 pCt.

Das Platindoppelsalz, $C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\NH_2.HCl\\COOCH_3\end{cases}\!\!>PtCl_4\!\!<\begin{cases}COOCH_3\\NH_2.HCl\\COOCH_3\end{cases}C_6H_3$

fiel aus der alkoholisch-salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchloridlösung als schön krystallinischer Niederschlag aus.

Eine Platinbestimmung ergab:

0.2235 g Substanz lieferten nach dem Glühen 0.0533 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	23.65	23.8 pCt.

Darstellung einer Chlorterephtalsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\Cl\\COOH.\end{cases}$

Ich stellte den Versuch, wie folgt, an:

1 Theil Amidoterephtalsäure wurde mit 1.2 Theil concentrirter Salzsäure und 3 Theile Kupferchlorür innig gemengt, in ein Kölbchen gebracht und unter Erwärmen und heftigem Umschütteln langsam aus einem Tropftrichter 0.4 Theile Natriumnitrit zufliessen gelassen. Es trat bald eine heftige Reaction ein, Stickstoff entwich reichlich; aus der Anfangs bei der Reaction vorhandenen braunen Lösung schied sich bald ein gelblich weisser Niederschlag, die Monochlorterephtalsäure aus. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser gut ausgewaschen und umkrystallisirt. Die Monochlorterephtalsäure ist löslich in viel

heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, man krystallisirt sie am besten aus heissem Wasser oder aus sehr verdünntem Alkohol um. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°.

Eine Chlorbestimmung der Säure ergab:

0.1720 g Substanz lieferten 0.1216 Chlorsilber oder 17,53 pCt. Cl.

Berechnet	Gefunden
17.7	17.53 pCt.

Das Silbersalz, $C_6H_3\begin{cases}COOAg\\Cl\\COOAg\end{cases}$

entsteht, wenn man das Ammoniumsalz der Säure mit Silbernitrat fällt; es ist ein weisser Niederschlag, der sich am Licht etwas bräunt.

Eine Analyse desselben ergab:

0.2476 g Substanz lieferten 0.1290 g Silber.

Berechnet	Gefunden
52.04	52.1 pCt.

Monochlorterephtalsäuremethyläther, $C_6H_3\begin{cases}COOCH_3\\Cl\\COOCH_3\end{cases}$

wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die holzgeistige Lösung der Säure erhalten und durch Wasser ausgefällt. Der so erhaltene Aether lässt sich aus Methylalkohol in seidenglänzenden Blättchen erhalten. Sehr leicht lösen ihn Alkohol und Aether, schwierig ist er in Wasser löslich; sein Schmelzpunkt liegt bei 60° C.

Der gleiche Aether wurde auch mittelst Jodmethyl aus dem Silbersalz dargestellt. So wird indessen der Aether weniger schön und rein als mittelst Holzgeist und Salzsäuregas erhalten.

0.1908 g Substanz gaben 0.1222 g AgCl.

Berechnet	Gefunden
15.53	15.83 pCt.

Der Aethylester, $C_6H_3\begin{cases}COOC_2H_5\\Cl\\COOC_2H_5\end{cases}$

wurde genau nach oben beschriebenen Methoden dargestellt, er bildet ein Oel, das nicht erstarrt.

Monochlorterephtalylchlorid, $C_6H_3\begin{cases}COCl\\Cl\\COCl\end{cases}$

wird in der üblichen Weise mittelst Phosphorpentachlorid erhalten; es siedet gegen 300° und erstarrt theilweise krystallinisch. Ich benutzte dasselbe lediglich zur Darstellung des

Amids, $C_6H_3Cl{<}^{CO\cdots NH_2}_{CO\cdots NH_2}$,

das mittelst Ammoncarbonat leicht erhalten wird. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Krusten. Schmelzpunkt oberhalb 300°:

	Berechnet	Gefunden
N	14.1	14.25 pCt.

Ich bin mit der Umwandlung der amidirten Phtalsäuren der Ortho- und Metareihe in Tricarbonsäuren beschäftigt.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

337. Ludwig Gattermann: Ueber die Einwirkung von halogensubstituirten Aminen auf Phenylcyanat.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

Wie man durch die Einwirkung von Aminen auf Phenylisocyanat zu substituirten Harnstoffen gelangt so stand zu erwarten, dass bei Anwendung von halogensubstituirten Aminen Harnstoffe entstehen müssen, deren Amidwasserstoff ebenfalls durch Halogene ersetzt ist. So konnte z. B. Dichlormethylamin mit Phenylcyanat nach folgender Gleichung reagiren:

$$C_6H_5.N{=}CO + NCH_3Cl_2 = CO{<}^{N.C_6H_5.Cl}_{NCl.CH_3} \quad \text{oder}$$

$$CO{<}^{N.C_6H_5.CH_3}_{NCl_2}.$$

Lässt man äquivalente Mengen von Phenylcyanat und Dichlormethylamin längere Zeit in der Kälte stehen, so beginnen sich nach einem Tage Krystallnadeln auszuscheiden und nach 2—3 Tagen ist

die ganze Flüssigkeit erstarrt. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man das Reactionsproduct in langen seideglänzenden Nadeln, die bei 205—206° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 12.93 pCt. Stickstoff, während die obige Formel 13.02 pCt. verlangt. Da der so erhaltene Harnstoff eine der angenommenen Formel durchaus nicht entsprechende Beständigkeit zeigte, so unterwarf ich ihn einer Verseifung mit Kalilauge und erhielt dabei ein chlorsubstituirtes Anilin. Es ist also die auffallende Thatsache zu constatiren, dass das Dichlormethylamin sein Halogen in der Kälte gegen Benzolwasserstoffatome ausgetauscht hat, um dann in ganz normaler Weise mit Phenylcyanat zu reagiren. — In der gleichen Absicht liess ich dann Bromacetamid auf Phenylcyanat unter Erhitzung einwirken und erhielt so mit quantitativer Ausbeute einen Brom-Phenyl-Acetyl-Harnstoff, welcher aus Alkohol in farblosen Tafeln, die bei 221—222° schmelzen, erhalten wurde. Eine Stickstoffbestimmung ergab 10.95 pCt. Stickstoff, während die Formel ($CH_3 . CO . NHBr + C_2H_5 . N . CO$) 10.89 pCt. verlangt. Die Beständigkeit dieses Körpers deutet aber ebenfalls darauf hin, dass auch hier ein Platzwechsel des Bromatoms stattgefunden hat.

Ich habe dann zu dem gleichen Zwecke noch einige neue halogensubstituirte Amine, so z. B. das Chlordiäthylamin, welches eine bei 95° siedende Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruche bildet, dargestellt und beabsichtige diese sowie auch nitrosubstituirte Amine auf Phenylcyanat einwirken zu lassen. Meine eigentliche Absicht hoffe ich durch Anwendung von Isocyansäureäthern der Fettreihe sowie von Isocyansäure selbst zu erreichen, und ich bemerke schliesslich, dass Isocyansäure auf Dichlormethylamin sehr energisch einwirkt und einen chlorhaltigen Körper liefert, der mit Alkalien in der Kälte lebhaft reagirt, wobei ihm das Chlor entzogen wird.

Das ölige $N\begin{cases}Cl\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$ verwandelt sich allmählich in ein wasserlösliches, schön krystallisirendes, salzsaures Salz.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

338. Robert Otto: Ueber Sulfonketone.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

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

Vor einiger Zeit wurde von mir nachgewiesen, dass sich die alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_5$ beim Erhitzen für sich, noch leichter bei Gegenwart von freiem Alkali, in Kohlensäure resp. Carbonate und Sulfone nach Gleichung:

$$C_nH_{2n}(R^1)SO_2)COOH = C_nH_{2n+1}\left.\begin{matrix}SO_2\\R\end{matrix}\right\} + CO_2$$

zerlegen[2]), analog den Alkalisalzen der Fettsäuren, die bei der trockenen Destillation mit starken Basen, wie bekannt, die Hydrüre der Radikale C_nH_{2n+1}, neben Carbonaten geben. Durch dieses Verhalten stellen sich jene Säuren den Ketonsäuren an die Seite, welche bekanntlich je nach ihrer Natur mehr oder weniger geneigt sind, unter jenen Bedingungen in Kohlensäure resp. Carbonate und den Sulfonen entsprechende Acetone zu zerfallen; z. B.:

$$RCOCH_2COOH = RCOCH_3 + CO_2.$$

Die Erkenntniss dieser Thatsachen legte den Gedanken nahe, zu versuchen, ob sich nicht die wasserfreien Salze der alkylsulfonirten Fettsäuren, analog den Salzen der Fettsäuren, die sich ja bei Ausschluss freier Base in höherer Temperatur nach Gleichung:

$$2C_nH_{2n+1}COOMe^3) = (C_nH_{2n+1})_2CO + CO_3Me_2$$

in Carbonate und Acetone spalten lassen, unter gleichen Bedingungen, gemäss der Gleichung:

$$2[C_nH_{2n}(RSO_2)COOMe] = [C_nH_{2n}(RSO_2)]_2CO$$

in Carbonate und dialkylsulfonirte Acetone — »Sulfonketone« — zerlegen liessen. So konnte z. B. aus einem wasserfreien Salze der Phenylsulfonessigsäure nach Gleichung:

$$2(CH_2C_6H_5SO_2COOMe) = \begin{matrix}CH_2C_6H_5SO_2\\ \vdots\\ CO\\ \vdots\\ CH_2C_6H_5SO_2\end{matrix} + CO_3Me_2$$

Diphenylsulfondimethylketon, entstehen.

---

[1]) R ein einwerthiges Alkyl bedeutend.

[2]) Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_4$. Diese Berichte XVIII, 154.

[3]) Me ein einwerthiges Metallatom bedeutend.

In dieser Richtung unternommene Versuche haben nun ergeben, dass die Salze der alkylsulfonirten Fettsäuren, auch soweit sie wasserfrei sind oder sich ohne Zersetzung zu erleiden vom Krystallwasser befreien lassen, bei höherer Temperatur eine sehr complicirte Zersetzung erfahren, dass aber das Hauptprodukt dieser, wie das der Zerlegung krystallwasserhaltiger Salze jener Säuren unter gleichen Bedingungen, entgegen der Voraussetzung, aus Sulfonen besteht. So giebt z. B. das Silbersalz der Phenylsulfonessigsäure beim Erhitzen im wesentlichen Methylphenylsulfon, die Verbindung, welche sich ganz glatt bei der Zersetzung krystallwasserhaltiger Salze der Säure, neben Carbonaten bildet.

Das gesuchte Sulfonaceton lässt sich jedoch leicht auf dem Wege der Synthese aus Aceton darstellen. Wenn man in alkoholischer Lösung auf Monochlordimethylaceton benzolsulfinsaures Natrium einwirken lässt, so resultirt nach Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_3 \end{array} + C_6H_5SO_2Na = NaCl + \begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_3 \end{array}$$

Monophenylsulfonaceton, ein aus Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen auftretender Körper, dessen Schmelzpunkt bei 57—58° liegt.[1])

Wenn man nun auf das bei Einwirkung von 1 Mol. Brom aus dieser Verbindung entstehende Monobromsubstitut:

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_2Br \end{array}$$

in Alkohol abermals 1 Mol. benzolsulfinsaures Natrium einwirken lässt, so entsteht Diphenylsulfondimethylaceton:

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CH_2SO_2C_6H_5, \end{array}$$

ein in Alkohol, Benzol und auch in Aether sehr schwer löslicher Körper, welcher aus siedendem Eisessig, worin er sich reichlich auflöst, in kleinen glasglänzenden harten Krystallen auftritt, deren

---

[1]) Gefunden C = 54.4 pCt., H = 5.1 pCt. Die Formel verlangt 54.5 pCt. C und 5.1 pCt. H.

Schmelzpunkt bei 149—150° gefunden wurde [1]). Das gleiche, symmetrische Disubstitut resultirt interessanter Weise, wenn mit dem bei Einwirkung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. des Monophenylsulfonacetons entstehenden Dibromsubstitut 2 Mol. benzolsulfinsaures Natrium in Alkohol in Wechselwirkung treten, nach Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ \vdots \\ CO \\ \vdots \\ CHBr_2 \end{array} + 2\,C_6H_5SO_2Na + H_2O = \begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ | \\ CO \\ \vdots \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{array} + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ Na \end{matrix}\right\} O + NaBr + HBr,$$

also neben Bromnatrium, Bromwasserstoff und benzolsulfonsaurem Natrium.

Ich habe Hrn. W. Otto von hier veranlasst, sich eingehender in meinem Laboratorium mit der Ermittelung des chemischen Charakters der genannten Sulfonketone zu beschäftigen. Da derselbe die Resultate seiner so gut wie abgeschlossenen Arbeit als Inauguraldissertation zu verwerthen beabsichtigt, aber aus äusseren Gründen innerhalb der nächsten Zeit davon noch Abstand nehmen muss, so erschien es mir angezeigt, eine vorläufige Mittheilung darüber zu veröffentlichen. Ich bemerke noch, dass sowohl das Monophenylsulfonaceton als auch das Disubstitut im wesentlichen sich noch wie Acetone verhalten. So giebt z. B. die erstere Verbindung mit primärem Natriumsulfit, Hydroxylamin und Phenylhydrazin Verbindungen, die denen ganz analog sind, welche die Acetone mit den gleichen Agentien bilden, wie sie sich auch gegen nascirenden Wasserstoff analog einem Acetone verhält. Durch Einwirkung von paratoluolsulfinsaurem Natrium auf Chloraceton wurde Monotolylsulfonaceton und aus dieser Verbindung auf dem oben angegebenen Wege das Ditolylsulfonaceton erhalten. Beide Verbindungen verhalten sich den entsprechenden Phenylverbindungen ganz entsprechend.

Die Ausgangs meiner oben erwähnten Abhandlung in Aussicht gestellten Versuche, die Ester alkylsulfonirter Fettsäuren bei höherer Temperatur nach Gleichung:

$$C_nH_{2n}(RSO_2).COOR = CO_2 + C_nH_{2n}(RSO_2)R$$

in höhere Sulfone, z. B. den Aethyläther der Phenylsulfonessigsäure in Propylphenylsulfon zu spalten:

$CH_2C_6H_5SO_2COOC_2H_5$ konnte geben $CO_2 + C_3H_7SO_2C_6H_5$,

haben das gehoffte Resultat nicht ergeben. Ebenso wurde nachgewiesen,

---

[1]) Gefunden C = 53.2 pCt., H = 4.7 pCt. Berechnet 53.3 pCt. C und 4.1 pCt. H.

dass die Säuren der Reihe $C_nH_{2n}(RS)COOH$, wie z. B. die aus Natriumphenylmercaptid und Chloressigäther als Ester resultirende Phenylsulfacetsäure: $CH_2SC_6H_5COOH$, weder beim Erhitzen für sich noch bei Gegenwart von starken Basen ein den alkylsulfonirten Fettsäuren analoges Verhalten zeigen. Näheres über dieses Alles soll bei Gelegenheit der Arbeit über »Sulfonketone« veröffentlicht werden.

339. Arnold Reissert: Zur Einwirkung des Anilins auf Dibrombernsteinsäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXVIII.]

(Eingegangen am 11. Juni.)

In einer kürzlich von Hrn. Ferd. Tiemann und mir veröffentlichten Notiz: »Ueber Condensationsproducte von β-Anilidosäuren«[1]) wurden unter Anderen zwei Substanzen beschrieben, welche bei der Einwirkung von Anilin auf Dibrombernsteinsäure entstehen, und welche die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2O_2$ resp. $C_{16}H_{14}N_2O_3$ besitzen. Ueber die Constitution dieser Verbindungen konnten wir damals noch nichts Bestimmtes mittheilen.

Im letzten Heft dieser Berichte[2]) veröffentlichte Hr. Arthur Michael eine Abhandlung: »Ueber die Einwirkung des Anilins auf Brommaleïn- und Chlorfumarsäure«. Aus diesen beiden Säuren, welche bei der Einwirkung des Anilins die nämlichen Producte liefern, erhielt Hr. Michael zwei Körper, welchen er die Formeln

$$C_6H_5NHC\text{---}CO\diagdown\diagup NC_6H_5 \quad\text{und}\quad C_6H_5NHC_2H\begin{cases}CO_2H\\ CONHC_6H_5\end{cases}$$
$$\qquad\qquad\quad CH\text{---}CO\diagup$$

beilegt, und welche er als Anil bezw. als saures Anilid der Phenylamidomaleïnsäure bezeichnet.

Bei Vergleichung der nach der Michael'schen Vorschrift gewonnenen Körper mit den von uns dargestellten Verbindungen hat sich die Vermuthung der Identität derselben, welche durch die Uebereinstimmung der empirischen Zusammensetzung sowie der Schmelzpunkte[3]) nahe gelegt war, bestätigt.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 622.

[2]) Diese Berichte XIX, 1377.

[3]) Hr. Michael giebt die Schmelzpunkte zu 176° und 230° an, während ich 175° resp. 231° fand.

Die Dibrombernsteinsäure spaltet mithin in heisser, wässeriger Lösung unter der Einwirkung des Anilins Bromwasserstoffsäure ab und bildet Brommaleïnsäure, welche alsdann ihrerseits mit Anilin in Reaction tritt.

Was die Constitution dieser Substanzen betrifft, so haben die von Hrn. Michael angenommenen Formeln viel Wahrscheinlichkeit für sich. Die Richtigkeit derselben wäre erwiesen, wenn es gelänge, die Körper in die freie Anilidomaleïnsäure (Phenylamidomaleïnsäure) $C_6H_5NH(C_2H)(CO_2H)_2$ überzuführen. Bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge in der Kälte entsteht, wie auch schon Hr. Michael beobachtete, aus der bei 231° schmelzenden Verbindung unter Wasseraufnahme die Substanz vom Schmelzpunkt 175°, lässt man dagegen stärkere Natronlauge längere Zeit in der Kälte oder in der Wärme auf die beiden Körper einwirken, so bildet sich unter Anilinabspaltung aus ihnen eine und dieselbe bei 192° schmelzende Säure, in welcher man die erwartete Anilidomaleïnsäure vermuthen sollte. Dieselbe hat sich jedoch nicht gebildet, sondern, wie die bei der Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit auftretende Kohlensäureentwicklung zeigt, ist eine Carboxylgruppe aus der Anilidomaleïnsäure abgespalten worden, und das Reactionsproduct ist aller Wahrscheinlichkeit nach eine Anilidoacrylsäure, $C_6H_5NH(C_2H_2)CO_2H$, worauf auch die bei der Analyse des Körpers gewonnenen Resultate hindeuten.

Gegen Ende seiner Abhandlung kündigt Herr Michael, welchem offenbar die Publication von Hrn. Ferd. Tiemann und mir nicht bekannt war, die Darstellung anderer β-Anilidosäuren an, um deren Condensirbarkeit zu Chinolinderivaten zu prüfen. Um mir das Recht der weiteren Bearbeitung eines bereits vor längerer Zeit von mir in Angriff genommenen Gebietes zu wahren, erlaube ich mir zu constatiren, dass die bisher von mir angestellten Versuche ebenfalls auf die Ueberführung der β-Anilidosäuren in Chinolin- resp. Dihydrochinolinabkömmlinge abzielten und dass dieser Gedanke sowie der Plan zum weiteren Verfolgen desselben bereits in der mehrfach citirten Abhandlung von Hrn. Ferd. Tiemann und mir dargelegt worden ist.

340. Alfred Senier: Ueber die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehende α-Cyanursäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium DCXXXIX.)

(Eingegangen am 11. Juni.)

Vor einigen Jahren hat Herzig[1]) durch die in dem Titel angegebene Reaction zwei Cyanursäuren erhalten, welche er als α- und β-Cyanursäure bezeichnet, weil sie, obschon der gewöhnlichen Cyanursäure sehr ähnlich, gleichwohl in ihren Eigenschaften manche Verschiedenheiten aufweisen.

In letzter Zeit hat die Frage, ob die gewöhnliche Cyanursäure die normale oder die Isosäure sei, die Chemiker mehrfach beschäftigt, und es lag der Gedanke nahe, dass eine genauere Untersuchung der von Herzig beobachteten Säuren vielleicht erwünschte Anhaltspunkte für die Lösung dieser Frage zu liefern vermöge. In dieser Hoffnung habe ich die von dem genannten Forscher beschriebenen Versuche wiederholt, um zunächst mit der Bildung und den Eigenschaften der isomeren Cyanursäuren durch Anschauung bekannt zu werden. Ich will alsbald erwähnen, dass ich bei dieser Wiederholung genau die von Herzig mitgetheilten Erscheinungen beobachtet habe. Beim Erhitzen des Harnstoffs mit Hexabromaceton auf Temperaturen, welche über 150° liegen, entwickelt sich Bromammonium und Bromoform; aus dem Rückstand erhält man, je nachdem auf 170—180° oder 150 bis 160° erhitzt worden ist, durch Behandlung mit Wasser beziehungsweise die α- oder die β-Cyanursäure.

Allein schon während der Darstellung der beiden Säuren drängten sich mir Zweifel auf, ob dieselben von der allbekannten Cyanursäure wirklich verschieden seien. In der That ist in der Bildung der drei Substanzen ein principieller Unterschied nicht gegeben. Alle drei Säuren entstehen aus dem Harnstoff. Die Temperatur, bei welcher nach Wöhler die Cyanursäure aus dem Harnstoff schon durch die Wärme allein entsteht, ist die von Herzig angewandte.

Stellt man die Cyanursäure nach Würtz durch Einwirkung des Chlors oder nach de Vry durch Einwirkung von Salzsäure auf den Harnstoff dar, so wird das in letzterem latente Ammoniak in dem einen Fall in der Form von Stickstoff und Salzsäure, in dem andern Fall in der Form von Salmiak eliminirt. In dem Herzig'schen Versuche wird dieses Ammoniak durch das Hexabromaceton heraus genommen, indem sich Tribromacetamid und Bromoform bildet:

$$CO\begin{matrix}CBr_3\\CBr_3\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}CBr_3\\CONH_2\end{matrix} + CHBr_3.$$

[1]) Herzig, diese Berichte XII, 170.

Es ist wahr, man kann sich denken, dass sich das Hexabromaceton selber unter dem Einfluss des Ammoniaks unter gleichzeitiger Bildung von Bromoform in Cyanursäure verwandele:

$$CO\begin{matrix}\diagup CBr_3\\ \diagdown CBr_3\end{matrix} + NH_3 = 2\,CHBr_3 + CONH,$$

allein diese Umbildung ist keineswegs experimentell nachgewiesen; jedenfalls aber müsste bei der Abspaltung des für diese Reaction nothwendigen Ammoniaks aus dem Harnstoff die gewöhnliche Cyanursäure erzeugt werden.

Sehen wir nun, in wie weit diese Zweifel an der Verschiedenheit der Herzig'schen Säuren von der gewöhnlichen Cyanursäure durch eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften beider Verbindungen vermindert oder vermehrt werden.

Was zunächst die folgende sogenannte α-Cyanursäure angeht, so sind die Eigenschaften, auf welche Herzig die Verschiedenheit dieser Säure von der gewöhnlichen Säure begründet:

I. die verschiedene Löslichkeit der Säuren in Alkohol,
II. der verschiedene Wassergehalt, mit dem die Säuren krystallisiren,
III. die Verschiedenheit der Zusammensetzung einiger Salze.

I. Verschiedene Löslichkeit.

Nach Herzig lösen 100 g Alkohol bei 22° 0.349 g Cyanursäure und 0.556 g α-Cyanursäure. Hiernach würde die α-Cyanursäure in runden Zahlen $1^1/_2$ mal so löslich sein, als die gewöhnliche Cyanursäure. Angesichts dieser kleinen Unterschiede muss es auffallen, dass sich Herzig mit einer so geringen Anzahl von Bestimmungen begnügt hat. Versuche, welche ich zunächst mit der gewöhnlichen Cyanursäure angestellt habe, lassen keinen Zweifel darüber, dass geringfügige äussere Umstände die Löslichkeit dieser Säure in Alkohol sehr wesentlich beeinflussen können.

Sechs Versuche, welche bei nahezu derselben Temperaturen (21—24°) angestellt wurden, bei welcher Herzig arbeitete, führten zu folgenden, nicht unerheblich von einander abweichenden Ergebnissen:

100 g Alkohol lösten:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
0.088	0.095	0.090	0.090	0.100	0.110	0.095

Nach diesen Versuchen, bei welchen die siedend gesättigte Lösung 1—2 Tage lang gestanden hatte, wurde für die Löslichkeit der Cyanursäure weniger als ein Drittel von der Herzig'schen Zahl

gefunden. Aber die Versuche zeigen auch unter einander Abweichungen, welche grösser sind, als sie bei derartigen Beobachtungen vorzukommen pflegen. Die Ursache scheint in der Fähigkeit der Cyanursäure zu liegen, übersättigte Lösungen zu bilden, wie folgende Versuche zeigen:

100 g Alkohol enthielten bei 22—23°:

I. Versuch		II. Versuch	
nach 2 Stunden	0.192	nach 1 Tage	0.122
» 2 Tagen	0.074	» 2 Tagen	0.082
		» 3 »	0.090
		» 4 »	0.075.

Man erkennt, dass die Lösungen mit dem Stehen ärmer an Cyanursäure werden. Nimmt man das Mittel dieser Zahlen, so würden 100 g Alkohol 0.106 g Cyanursäure auflösen. Diese Zahl ist etwas höher als das Mittel der früheren Versuche (0.095). Als Mittel sämmtlicher zwölf Versuche ergiebt sich, dass 100 g Alkohol bei 21—24° 0.100 g Cyanursäure lösen, während nach dem einzigen Versuch von Herzig 0.349 g gelöst wurden. Herzig hat also die Löslichkeit der Cyanursäure dreimal so gross gefunden, als sie sich bei meinen Versuchen herausgestellt hat. Vergleicht man die Löslichkeit der Cyanursäure in Alkohol, wie sie sich aus meinen Versuchen ergiebt, mit der von Herzig bestimmten Löslichkeit der Cyanursäure einerseits und seiner α-Cyanursäure andererseits, welche beziehungsweise durch die Zahlen:

0.100, 0.349 und 0.556

ausgedrückt werden, so erkennt man, dass die Bestimmungen zweier Beobachter für dieselbe Säure erheblich weiter aus einander liegen, als die von demselben Experimentator mit den beiden als verschieden erachteten Säuren erhaltenen. Man wird daher wohl eine geringe Verschiedenheit in der Löslichkeit zweier Substanzen nur mit grosser Zurückhaltung als einen Beweis für ihre Verschiedenheit gelten lassen dürfen.

Jedenfalls scheint mir die Löslichkeitsbestimmung Herzig's, welche in die Literatur[1]) übergegangen ist, eine zu hohe zu sein. Schliesst man von den 12 Versuchen, die oben angeführt wurden, 2 aus, welche etwas hohe Zahlen geliefert haben, so ergiebt das Mittel von zehn ziemlich gut übereinstimmenden Versuchen die Löslichkeit 0.09, d. h. ein Viertel von der Zahl, zu welcher Herzig gelangt ist.

Nächste Aufgabe war es nun, die Löslichkeit der Cyanursäure mit derjenigen der Herzig'schen α-Säure zu vergleichen.

---

[1]) Beilstein, I, 2. Aufl., 1006.

In der folgenden Zusammenstellung ist das Verhalten der Löslichkeit beider Säuren unter denselben Bedingungen gegeben:

	Herzig	Senier I.	Senier II.
Gewöhnliche Cyanursäure	1.00	1.00	1.00
Herzig's α-Säure	1.59	2.15	1.22

Man sieht, dass auch nach meinen Versuchen die α-Säure löslicher erscheint als die gewöhnliche. Allein während der erste Versuch die Löslichkeit mehr als doppelt so gross ergiebt, zeigt der zweite Versuch, mit einem Specimen anderer Bereitung angestellt, eine Löslichkeit, welche die der gewöhnlichen Säure nur um ein geringes Maass übersteigt.

Nach Herzig's Angaben kann die α-Säure nicht in ein Salz verwandelt werden, ohne in die gewöhnliche Säure überzugehen. Die aus dem Bariumsalz wieder abgeschiedene Säure zeigte die Löslichkeit der gewöhnlichen Cyanursäure. Mit dieser Angabe steht, was ich bei einer Wiederholung der Versuche beobachtet habe, in vollem Einklang.

	Herzig	Senier
Gewöhnliche Cyanursäure .	1.00	1.00
Säure aus dem Bariumsalze der α-Säure regenerirt . .	0.97	1.10

Das Ergebniss dieser Versuche wird am einfachsten durch die Annahme erklärt, dass die α-Säure noch minimale Mengen fremder Materien enthält, durch welche ihre Löslichkeit in Alkohol erhöht wird. Je reiner die Säure, desto mehr nähert sich ihre Löslichkeit derjenigen der gewöhnlichen Cyanursäure. Durch Umwandlung der Säure in ein Salz und subsequente Abscheidung aus demselben wird nicht eine Umwandlung, sondern nur eine Reinigung derselben bewerkstelligt. War diese Ansicht richtig, so musste die Löslichkeit der α-Säure auch vermindert werden, wenn man dieselbe durch Umkrystallisiren reinigt. Bei Ausführung der Versuche wurden folgende Ergebnisse beobachtet:

Löslichkeit der				
gewöhnlichen Cyanursäure	α-Säure			
	aus Wasser krystallisirt	aus dem Bariumsalze abgeschieden	aus Alkohol umkrystallisirt I.	aus Alkohol umkrystallisirt II.
1.00	2.15	1.10	1.15	1.09

Man erkennt, dass die α-Säure schon allein durch Umkrystallisation aus Alkohol hinreichend gereinigt wird, um die Löslichkeit der gewöhnlichen Cyanursäure anzunehmen.

Ich habe nicht wenige Versuche angestellt, um die Natur der Substanz zu ermitteln, welche der mittelst Hexabromaceton dargestellten Säure anhaftet. Dieselben haben aber nicht zu einer bestimmten Ansicht geführt. Es soll indessen nicht unerwähnt bleiben, dass Cyanursäure, aus Wasser umkrystallisirt, welches minimale Mengen von Biuret enthielt, entschieden löslicher in Alkohol gefunden werde als aus reinem Wasser umkrystallisirte.

Diese Anschauungsweise findet eine weitere Bestätigung in Herzig's Beobachtung, dass die α-Säure auch schon durch Behandlung mit Salpetersäure in die gewöhnliche Cyanursäure übergeht. Es verdient daran erinnert zu werden, dass Liebig und Wöhler[1]) Auflösen der Cyanursäure in heisser Schwefelsäure und Hinzufügung von Salpetersäure als eine geeignete Reinigungsmethode für diese Säure empfehlen.

II. Verschiedenheit des Wassergehaltes, mit welchem die gewöhnliche und die α-Säure krystallisiren.

Nach Liebig und Wöhler's[2]) Versuchen enthält die aus Wasser krystallisirte, zwischen Papier gepresste Cyanursäure 2 Mol. = 21.8 pCt. Wasser. Herzig fand, dass seine α-Säure bei der Krystallisation aus Wasser nur 1 Mol. = 12.24 pCt. Wasser aufnimmt. Zwei Bestimmungen ergaben 11.73 und 12.13 pCt. Wasser.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches fand ich, dass die aus Wasser umkrystallisirte und zwischen Papier gepresste α-Säure bei 120° 17.6 pCt. Wasser verlor. Als diese Säure durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt worden war, hatte dieselbe nach der Krystallisation aus Wasser 19.9 pCt. Wasser aufgenommen. Diese Zahl entfernt sich nicht mehr weit vor dem Krystallwassergehalt der Cyanursäure. Man erkennt, dass auch, was den Wassergehalt anlangt, die Eigenschaften der α-Säure, in dem Maasse, als sie reiner wird, mehr und mehr mit denen der Cyanursäure zusammenfallen.

Bei einer Bestimmung des Wassergehaltes in der aus Wasser krystallisirten Cyanursäure fand ich, in Uebereinstimmung mit Liebig und Wöhler, 20.6 pCt.

III. Verschiedenheit der Zusammensetzung einiger Salze.

1. Silbersalz. Herzig hat zwei Silbersalze seiner α-Säure dargestellt. Eine vollständige Analyse des einen führte ihn zu der Formel:

$$(C_3N_3)\begin{matrix}(OAg)_2\\ ONH_4\end{matrix} H_2O,$$

[1]) Liebig und Wöhler, Berz. Jahresb. 11, 83.
[2]) Liebig und Wöhler, Pogg. XX, 369.

welches 57.14 pCt. Silber entspricht. Dies ist offenbar — und Herzig selbst ist derselben Ansicht — das bereits von Wöhler[1]) aus der gewöhnlichen Cyanursäure dargestellte Salz. Wöhler, der sich mit einer Silberbestimmung begnügte, nahm allerdings die etwas verschiedene Formel:

$$(O_3N_3)\begin{matrix}(OAg)_2\\ ONH_4\end{matrix}NH_3$$

an, welche 57.29 pCt. Silber verlangt. Ein wasserhaltiges tertiäres Silbersalz der Cyanursäure von der Zusammensetzung:

$$(C_3N_3)(OAg)_3H_4O,$$

welches 69.23 pCt. Silber verlangt, ist sowohl von Liebig[2]) als auch von Wöhler[3]) untersucht worden. Indem Herzig genau das von Liebig angewandte Verfahren bei der α-Säure einschlug, erhielt er ein Salz, dessen Silbergehalt zwischen 57 und 59 pCt. schwankte, und aus diesem Grunde glaubt er auf die Eigenthümlichkeit der α-Säure schliessen zu dürfen.

Ich habe diesen Versuch wiederholt und gefunden, dass man es in der Hand hat, Salze von *verschiedenem* Silbergehalt sowohl mit der Cyanursäure als mit der α-Säure zu erhalten. Bei einem grossen Ueberschuss von Ammoniak lieferten beide Säuren das wasserhaltige tertiäre Salz, wie folgende Bestimmungen zeigen:

	Theorie	Silbersalz aus Cyanursäure	Silbersalz aus α-Säure
Silber	69.23	69.5	68.7

Als aber Ammoniak in geringerer Menge zur Anwendung kam, entstand das Salz mit dem kleineren Silbergehalt, welches Wöhler bereits aus der Cyanursäure und Herzig aus der α-Säure dargestellt hat. Der Silbergehalt in einem Salze, welches ich aus Cyanursäure gewonnen hatte, betrug 58.1 pCt.

2. Bariumsalz. Wöhler[4]) stellt ein Bariumsalz der Cyanursäure dar, indem er zu einer siedenden Lösung von Cyanursäure in Wasser tropfenweise Barytwasser hinzufügt, bis eine Trübung erscheint. Die Flüssigkeit wird nunmehr längere Zeit bei 60° erhalten, wobei sich das Salz in Krystallen absetzt. Indem Herzig dieses Verfahren auf Cyanursäure anwendete, erhielt er in der That ein Salz, dessen Zusammensetzung der von Wöhler für sein Salz angenommenen Formel:

$$C_3N_3(Oba)(OH)_2H_2O$$

annähernd entsprach.

---

[1]) Wöhler, Lieb. Ann. 62, 244.
[2]) Liebig, Lieb. Ann. 26, 123.
[3]) Wöhler, Lieb. Ann. 62, 245.
[4]) Ebendaselbst.

Die Bariumbestimmung ergab:

	Theorie	Versuch
Barium	31.93	29.72

Derselbe Versuch mit der *α*-Säure angestellt andrerseits lieferte ihm ein Salz von höherem Bariumgehalt. Die gefundenen Bariumprocente (41.29) deuten auf ein Salz von der Zusammensetzung

$$(C_3N_3)(Oba)_2OH \,.\, 4H_2O$$

hin. In der Bildung dieses Salzes erblickt Herzig einen weiteren Beweis für die Eigenthümlichkeit der *α*-Säure.

Bei Wiederholung dieser Versuche bin ich zu Ergebnissen gelangt, welche zu der entgegengesetzten Ansicht führen. Ich erhielt nämlich sowohl mit der Cyanursäure als auch mit der *α*-Säure das ursprünglich von Wöhler beobachtete Salz. Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen gefunden:

	Theorie	Cyanursäure	*α*-Säure (aus Alkohol umkrystallisirt)
Barium	31.93	31.73	29.77

Es verdient bemerkt zu werden, dass ich bei der Analyse des Bariumsalzes aus der *α*-Säure fast genau denselben Werth erhielt, den Herzig bei der Untersuchung des Salzes aus der Cyanursäure gefunden hat.

Noch soll nicht unerwähnt bleiben, dass man bei Anwendung grösserer Mengen von Barytwasser, leicht bariumreichere Verbindungen zu erhalten vermag. Mit der *α*-Säure konnten Bariumsalze gewonnen werden, welche beziehungsweise 41.4 und 50.23 pCt. Barium enthielten, mit der Cyanursäure wurde ein Salz von 45.4 pCt. Bariumgehalt erzielt. Indessen lagen hier offenbar Mischungen vor und eine solche ist wohl auch das von Herzig analysirte Salz gewesen.

Aus den Ergebnissen der vorstehend beschriebenen Versuche glaube ich den Schluss ziehen zu müssen, dass die bei der Einwirkung des Hexabromacetons auf Harnstoff sich bildende als *α*-Cyanursäure unterschiedene Säure mit der gewöhnlichen Cyanursäure identisch ist.

Anhang. Mit dem Namen *β*-Cyanursäure bezeichnet Herzig eine zweite Säure, welche in derselben Reaction, wie die *α*-Säure, jedoch bei etwas niedriger Temperatur, entsteht. Während die *α*-Säure zwischen 170—180° erzeugt wird, bildet sich die *β*-Säure bei einer Temperatur von 150—160°. Nach Herzig ist die *β*-Säure leichter löslich in Alkohol als die *α*-Säure; indessen werden keine Löslichkeitsbestimmungen angeführt. Aus Wasser soll diese Säure wasser-

frei krystallisiren. Als weiterer Unterschied von der Cyanursäure aus α-Säure wird angegeben, dass die β-Säure beim Erhitzen keine Cyansäure liefere, und dass sie sich bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorids nicht in Cyanurchlorid verwandele. Endlich soll man mit der β-Säure kein schwerlösliches tertiäres Natriumsalz erhalten, wie es von Hofmann[1]) bei der gewöhnlichen Cyanursäure beobachtet worden ist.

Ich habe im Laufe meiner Versuche auch Herzig's β-Cyanursäure dargestellt, dieser Säure jedoch bisher weniger Aufmerksamkeit geschenkt als der α-Cyanursäure. Ich will indessen bemerken, dass die von mir gewonnene Säure bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid unzweifelhaft Cyanurchlorid liefert, welches aus dem Reactionsproducte isolirt und durch Beobachtung seines Schmelzpunktes (144°) identificirt wurde. Auch konnte das schwer lösliche tertiäre Natriumsalz mit dieser Säure ohne Schwierigkeit erhalten werden. Dass ich indessen wirklich den von Herzig studirten Körper in Händen hatte, erschliesse ich aus dem Umstande, dass es auch mir nicht gelungen ist, durch Erhitzen im Röhrchen Cyansäuredämpfe aus diesem Körper zu erhalten, ein Versuch, der, wenn man es mit reiner Cyanursäure zu thun hat, niemals fehlschlägt.

Immerhin kann, wie die Dinge liegen, die Frage, ob die β-Säure von der gewöhnlichen Cyanursäure verschieden sei oder nicht, nur durch weitere Versuche zur Entscheidung gebracht werden.

---

341. S. Gabriel: Synthese des Isochinolins.

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

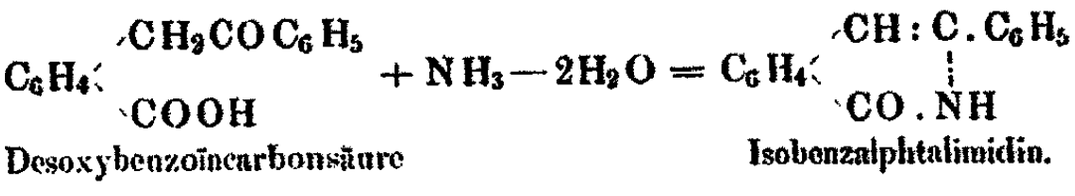
Im Anschluss an frühere Untersuchungen[2]), welche sich mit der Darstellung des Phenylisochinolins und seiner Derivate befassten, habe ich versucht, das Isochinolin selber auf synthetischem Wege zu erhalten.

Da nach dem jüngst erschienenen Hefte dieser Berichte L. Rügheimer[3]) mit der Synthese der nämlichen Base, allerdings auf anderem Wege, beschäftigt ist, so theile ich die erhaltenen Resultate schon jetzt mit und behalte die ausführliche Beschreibung für eine spätere Abhandlung vor.

---

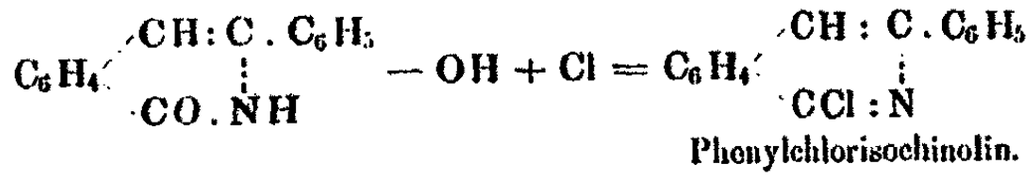
[1]) Hofmann, diese Berichte III, 769.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3470, XIX, 830.
[3]) Diese Berichte XIX, 1169.

Zur Darstellung des Phenylisochinolins hatte die β-Desoxybenzoïn-*o*-carbonsäure (resp. deren Lacton, Isobenzalphtalid) gedient; ihre Umwandlung in die Base lässt sich durch folgende Gleichungen geben:



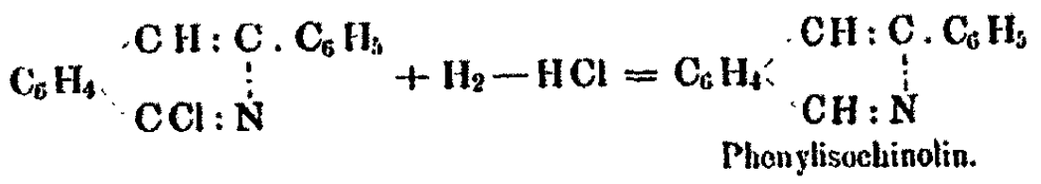
$$C_6H_4\begin{cases}CH_2CO\,C_6H_5\\COOH\end{cases} + NH_3 - 2H_2O = C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\|\\CO.NH\end{cases}$$

β-Desoxybenzoïncarbonsäure — Isobenzalphtalimidin.



$$C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\|\\CO.NH\end{cases} - OH + Cl = C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\|\\CCl:N\end{cases}$$

Phenylchlorisochinolin.



$$C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\|\\CCl:N\end{cases} + H_2 - HCl = C_6H_4\begin{cases}CH:C.C_6H_5\\|\\CH:N\end{cases}$$

Phenylisochinolin.

Wollte man auf analoge Weise Isochinolin selber darstellen, so musste an Stelle der Desoxybenzoïncarbonsäure die entsprechende C_6H_5-freie Säure,



$$C_6H_4\begin{cases}CH_2COH & (1)\\COOH & (2)\end{cases}$$

d. i. ein Aldehyd der Phenylessig-*o*-carbonsäure zur Verwendung kommen. Da aber diese Verbindung nicht bekannt ist, so wurden nachfolgende Versuche mit der der Aldehydosäure entsprechenden Dicarbonsäure:



$$C_6H_4\begin{cases}CH_2COOH & (1)\\COOH & (2)\end{cases}$$

angestellt, welche seit langem bekannt ist: Hlasiwetz und Barth[1]) haben sie bei der Kalischmelze der alkohollöslichen Antheile des Gummigutts aufgefunden und als Isuvitinsäure bezeichnet; ihrer Constitution nach ist sie aber erst von J. Schreder[2]) erkannt worden; letzterer Forscher nannte sie Homo-*o*-phtalsäure und zeigte, dass sie identisch ist mit der Phenylessig-*o*-carbonsäure, welche man nach W. Wislicenus[3]) durch Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid bereiten kann. —

Die Lösung der genannten Säure in Ammoniak wird auf dem Wasserbade eingeengt, dann bei höherer Temperatur eingetrocknet und die schaumige Salzmasse in einem Kölbchen über freiem Feuer erhitzt: es entweicht Wasser und Ammoniak, während eine hellgelbe Schmelze entsteht, welche bei weiterem Erhitzen zum grössten Theil destillirt. Das

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 138, 68.
[2]) Monatsh. f. Chem. 6, 168.
[3]) Diese Berichte XVIII, 172 und Lieb. Ann. 233, 101.

krystallinisch erstarrte Destillat, welches von langen, farblosen, sublimirten Krystallen bedeckt ist, lässt sich aus siedendem Alkohol, worin es schwer löslich ist, oder aus Eisessig in kurzen, farblosen Nädelchen erhalten, welche gegen 220° zu sintern beginnen, bei 233° schmelzen und

Homo-*o*-phtalimid, $C_6H_4\begin{cases}CH_2\cdots CO\\ CO\cdots NH\end{cases}$

darstellen.

Ber. für $C_9H_7NO_2$		Gefunden
N	8.70	8.78 pCt.

Um aus vorliegendem Imid, welches Kohlenstoff und Stickstoff in der dem Isochinolin eigenthümlichen Anordnung enthält, den Sauerstoff zu entfernen, wurde es mit 3 Theilen Phosphoroxychlorid zwei Stunden auf 150—170° erhitzt. Das etwas dunkel gefärbte, flüssige Reactionsproduct giebt mit Alkohol vermischt eine Lösung, die bald zu einem Krystallbrei erstarrt; durch Absaugen des letzteren resultiren Krystalle, welche aus siedendem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt, sehr lange, flache Nadeln bilden, bei 122—123° schmelzen, auf dem Wasserbade *langsam sublimiren*, beim Erwärmen eigenthümlich süsslich riechen und den Analysen zufolge die Formel

$$C_9H_5Cl_2N$$

aufweisen.

Ber. für $C_9H_5Cl_2N$		Gefunden I.	II.	III.	
C	54.54	54.64	—	—	pCt.
H	2.53	2.68	—	—	»
N	7.08	—	7.07	—	»
Cl	35.85	—	—	35.63	»

Die Verbindung ist mithin

Dichlorisochinolin, $C_6H_4\begin{cases}CH:CCl\\ CCl:N\end{cases}$;

wahrscheinlich ist aus dem Imid an erster Stelle ein Körper, der je 2 Cl an Stelle je eines Sauerstoff enthielt, entstanden und daraus durch Abspaltung von 2 HCl obige Dichlorverbindung hervorgegangen.

Das Dichlorproduct zeigt keine basischen Eigenschaften.

Unterwirft man es 3 Stunden der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor bei 170°, so entsteht eine Base, welche sich aus dem Reactionsproduct nach Uebersättigen mit Alkali durch Wasserdampf abblasen lässt. Das dabei resultirende, milchig getrübte Destillat

riecht stark chinolinartig und scheidet beim Stehen lange, farblose, bei ca. 45° schmelzende Nadeln ab, welche

Monochlorisochinolin, C_9H_6ClN,

darstellen.

	Berechnet	Gefunden
Cl	21.71	22.82 pCt.

Die Monochlorbase löst sich leicht in Säuren, wird aber durch viel Wasser wieder abgeschieden.

Es gelingt ferner, dem oben erwähnten Dichlorkörper nicht blos ein Chloratom, sondern beide zu entziehen, wenn man ihn mit rothem Phosphor längere Zeit auf ca. 200° erhitzt und dann das Reactionsprodukt wie zuvor angegeben behandelt; das trübe, wässrige, nach Chinolin riechende Destillat wird mit Salzsäure versetzt, zur Trockniss gebracht, der Rückstand mit Wasser gelöst und eingedampft und zwar so oft, als noch Wasserzusatz eine Trübung hervorruft: die resultirende Lösung enthält salzsaures Isochinolin; mit Pikrinsäure versetzt liefert sie ein sehr schwer lösliches, gelbes, feinnadliges Pikrat, welches bei 219—220° schmilzt; nach Hoogewerff und van Dorp[1]) zeigt das Pikrat des Steinkohlentheerisochinolins den Schmelzpunkt 222—223.5°. Das Platinsalz der synthetisch gewonnenen Base bildet röthlich gelbe Nadeln und Blättchen und zeigt die Formel $(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	29.09	28.30[2]) pCt.
H_2O	5.12	5.76 »

Die Zahlen zeigen, da nicht mehr als 0.2 g des Salzes zur Verfügung standen, genügende Annäherung. Es verdient bemerkt zu werden, dass der Schmelzpunkt des getrockneten Platinsalzes bei 260—264° beobachtet wurde; Hoogewerff und van Dorp[3]) geben 246—248° an.

---

[1]) Rec. trav. chim. 4, 125.
[2]) Auf wasserfreies Salz berechnet.
[3]) l. c.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 7, S. 1045, Z. 29 v. o. lies: »ätthyl« statt »alkyl«.
» XIX, » 7, » 1046, » 2 v. u. fehlt das Wort »Oxyhydroäthylen-chinolin«.

Nächste Sitzung: Montag, 21. Juni 1886, Abends 7 ½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

119 1659
#11

Sitzung vom 21. Juni 1886.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt:

Fräulein Hegeler, Mary, aus La Salle in Illinois, U. S. A.,

und die Herren:

Leppert, Wladislaus, Warschau;
Bauer, Benjamin, Erstein [Elsass];
Magdeburg, Gustav, } Aachen;
Hewel, Wilhelm, }
Landau, Willy, Berlin;
Römer, Dr. Adolf, Ludwigshafen a./Rh.
Brandis, Ernst, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Engels, Carl, Real-Gymnasiallehrer, } anorg. Labor. d. techn. Hochsch., Aachen, } (durch A. Classen und R. Ludwig;
Rothe, Fritz, stud. chem., }

Graeff, Dr. Friedrich, Friedrichstrasse, Grünau b./Berlin (durch L. Landshoff und P. J. Meyer);

Bergmann, Eugen, techn. Dirigent der chem. Fabrik für Leim und Dünger, Ludwigshafen a./Rh. (durch H. Eckenroth und G. Viereck);

Spiro, Karl, stud. phil., Rotgerberstr. 7 I, Greifswald (durch H. Limpricht und H. Schwanert);

Selmons, Fritz, Dessauerstr. 1, Berlin S.W. (durch H. Landolt und O. Antrick);

Ruttan, Dr. R. F., Gill University, Montreal, Canada (durch A. Senier und M. Loeb).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. Annali di chimica e di farmacologia; 1886, No. 5. Milano.

159. Der Fortschritt; 1886, No. 11. Genf.

531. Nietzki, R. Organische Farbstoffe. Breslau 1886.

1877. Report on water gas. Philadelphia 1886.

1878. Jahn, Károly. Die gasometrische Bestimmung des Hydrogens. Dampfspannungsmessungen bei wässrigen Lösungen. Kolozsvárt 1886. (Ungarisch.)

1879. Wiley, Harvey W. Methods and machinery for the application of diffusion to the extraction of sugar from sugar cane and sorghum etc. Washington 1886.

1880. Richards, Edgar. Principles and methods of soil analysis. Washington 1886.

1881. Spencer, Guilford L. Report of experiments in the manufacture of sugar at Magnolia Station, Lawrence, L. A. 1885/6. II. Washington 1886.

160. Proceedings of the Colorado scientific society. Vol. I. 1883/4. Denver, Colo.

1882. Escales, Ernst Richard. Ueber Verbindungen von Phenylmercaptan mit Ketonsäuren. Inaug.-Diss. Würzburg 1886.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

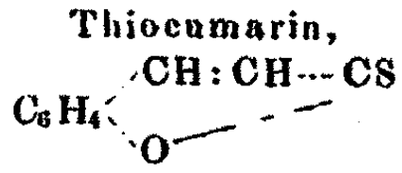
Mittheilungen.

342. Ferd. Tiemann: Ueber Thiocumarin und einige Umwandlungsproducte desselben.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXXI; vorgetragen in der Sitzung vom 22. März vom Verfasser.)

Es ist bekannt, dass viele sauerstoffhaltige organische Verbindungen unter der Einwirkung von Phosphorpentasulfid ihren Sauerstoff theilweise oder ganz gegen Schwefel austauschen. Ich habe aus Gründen, welche ich im Verlauf dieser Mittheilung erläuteren werde, die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf Cumarin studirt.

Thiocumarin,



Wenn man ein inniges Gemenge aus gleichen Gewichtstheilen gepulverten Cumarins und Phosphorpentasulfids im Paraffinbade auf 120° erhitzt, bis eine homogene Schmelze entstanden ist, das Reactionsproduct, welches beim Erkalten zu einer dunkelbraunen, fettglänzenden Masse von muscheligem Bruch erstarrt, fein pulverisirt, wiederholt mit Benzol auszieht, das Benzol abdestillirt und den schmierigen Rückstand mit verdünntem Alkohol (zweckmässig einem Gemisch von gleichen Volumtheilen 96procentigen Alkohols und Wassers) auskocht, so krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung eine Verbindung in langen, goldgelben Nadeln, welche aus Cumarin durch Substitution von einem Sauerstoffatom durch Schwefel entstanden ist, und die ich daher als Thiocumarin bezeichne. Der Körper lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ohne Schwierigkeit völlig reinigen und schmilzt im reinen Zustande bei 101°. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. vom Gewichte des angewandten Cumarins.

Das Thiocumarin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether sowie Benzol und wird aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt. Bei dem Erhitzen über den Schmelzpunkt sublimirt es unzersetzt; es besitzt keinen besonders charakteristischen Geruch.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C_9	108	66.66	66.18	66.29	—	—
H_6	6	3.71	4.07	4.01	—	—
S	32	19.75	—	—	19.19	19.91
O	16	9.88	—	—	—	—
	162	100.00				

Das Thiocumarin bildet sich auch, wenn man *o*-Cumarsäure mit Phosphorpentasulfid zusammenschmilzt. Es ist dies bemerkenswerth, da *o*-Cumarsäure, für sich allein erhitzt, Cumarin nicht liefert, welches bei der soeben angeführten Reaction als Zwischenproduct auftreten muss. Ich habe vor einer Reihe von Jahren in Gemeinschaft mit H. Herzfeld dargethan [1]), dass es der Umwandlung der *o*-Cumarsäure in ihr Acetylderivat bedarf, um dieselbe zu Cumarin zu condensiren, und dass auf der vorherigen Bildung von Acetyl-*o*-cumarsäure die bekannte, von W. H. Perkin aufgefundene Synthese des Cumarins aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat beruht.

R. Fittig und G. Ebert [2]) haben neuerdings gezeigt, dass die *o*-Cumarsäure auch durch concentrirte Bromwasserstoffsäure in Cumarin umgewandelt werden kann.

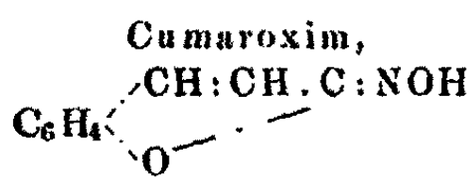
Zu den die Condensation von *o*-Cumarsäure zu Cumarin bewirkenden Agentien ist nach den gegebenen Erläuterungen auch Phosphorpentasulfid zu zählen.

Das Thiocumarin ist aus Cumarin unzweifelhaft durch Austausch des in der Carbonylgruppe des letzteren vorhandenen Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom entstanden und daher im Sinne der oben mitgetheilten Formel constituirt anzunehmen. Das Schwefelatom des Thiocumarins ist nämlich ungemein leicht beweglich und unschwer durch andere Atome und Atomgruppen zu ersetzen, was nicht der Fall sein würde, wenn es am Benzolkern haftete.

Die Substitution des Schwefels durch Sauerstoff, d. h. die Rückbildung von Cumarin aus Thiocumarin erfolgt bereits, wenn man dieses in verdünnt alkoholischer Lösung kurze Zeit mit Kalilauge erwärmt. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff reines Cumarin, welches bei der Analyse die folgenden Zahlen gegeben hat:

	Ber. für $C_9H_6O_2$	Gefunden
C	73.97	73.75 pCt.
H	4.11	4.36 »

Cumaroxim,



Hydroxylamin reagirt leicht auf Thiocumarin; es entsteht dabei Cumaroxim. Zur Darstellung desselben wird die alkoholische Lösung gleicher Moleküle von Thiocumarin und salzsaurem Hydroxylamin mit der zur Bindung der Salzsäure erforderlichen Menge Sodalösung ver-

[1]) Diese Berichte X, 287.

[2]) Ann. Chem. Pharm. CCXXVI, 351.

setzt und sodann auf dem Wasserbade erhitzt, bis die nach kurzer Zeit eintretende Schwefelwasserstoffentwicklung aufhört. Die alkoholische Lösung wird verdunstet und der ölige, bald erstarrende Rückstand wiederholt aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält das Cumaroxim so in langen, weissen Nadeln, welche bei 131° schmelzen. Die Verbindung ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in heissem Wasser und leicht in Alkohol, Aether, sowie Benzol. Bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter Ammoniakentwickelung. Das Cumaroxim wird sowohl von Säuren als auch Alkalilauge leicht aufgenommen, indem wenig beständige, salzartige Verbindungen entstehen; seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth gefärbt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	67.08	67.61	—
H_7	7	4.36	4.47	—
N	14	8.69	—	8.95
O_2	32	19.88	—	—
	161	100.00		

Das Cumaroxim ist auffallend beständig gegen Alkalien. Man kann die Lösung desselben in überschüssiger Kalilauge mehrere Stunden zum Sieden erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt. Bei dem Neutralisiren der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure wird immer die unveränderte Verbindung gefällt.

Leichter wird das Cumaroxim von Salzsäure angegriffen und dadurch bei längerem Erhitzen in Cumarin und salzsaures Hydroxylamin zerlegt. Die Abspaltung des Hydroxylamins ist durch Fehling'sche Lösung, welche dadurch sofort reducirt wird, leicht nachzuweisen und zu verfolgen. Die Umwandlung des Cumaroxims in Cumarin geht noch rascher von Statten, wenn man die salzsaure Lösung des Cumaroxims unter Zusatz von Eisenchlorid erhitzt.

Das beschriebene Cumaroxim ist nicht durch directe Einwirkung von Hydroxylamin auf Cumarin zu erhalten. Ich habe die alkoholische Lösung beider Verbindungen bei den verschiedensten Temperaturen digerirt, ohne das Eintreten einer Reaction constatiren zu können.

Cumaroximäthyläther,



Das in der Oximidgruppe des Cumaroxims vorhandene Wasserstoffatom lässt sich leicht durch die Aethylgruppe ersetzen. Zu dem

Ende wird die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Cumaroxim, Natriumäthylat und Jodäthyl in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben vier bis fünf Stunden lang im lebhaften Sieden erhalten. Man verdampft den Alkohol, zieht den Rückstand mit Aether aus und schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Kalilauge, welche das unverändert gebliebene Cumaroxim aufnimmt. Der bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Cumaroximäthyläther wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in nahezu farblosen Blättchen erhalten, welche bei 50° schmelzen. Die Verbindung lässt sich nicht unzersetzt übersieden. Sie ist unlöslich in Wasser und löst sich leicht in Alkohol, Aether, sowie Benzol. Sie wird weder von wässeriger noch alkoholischer Kalilauge angegriffen und bei langem Erhitzen mit Salzsäure in Cumarin und chlorwasserstoffsaures Aethoxylamin (salzsauren Hydroxylaminäthyläther) zerlegt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	69.84	69.54	—
H_{11}	11	5.82	5.95	—
N	14	7.41	—	7.69
O_2	32	16.93	—	—
	189	100.00		

Dihydrocumaroxim,



Das Cumaroxim addirt zwei Wasserstoffatome, wenn man darauf mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur und in Anwesenheit von Wasser Natriumamalgam einwirken lässt.

Die Oximidgruppe des Cumaroxims wird unter diesen Bedingungen weder reducirt noch durch Wasserstoff ersetzt. Aether entzieht der mit Schwefelsäure schwach übersättigten Lösung eine stickstoffhaltige, ölige, in heissem Wasser und Alkohol lösliche organische Verbindung, welche sich nicht unzersetzt übersieden lässt und daher schwierig analysenrein zu erhalten ist. Ich habe von der Elementaranalyse des Körpers um so eher Abstand genommen, als derselbe sich auf anderem Wege mit Sicherheit als Dihydrocumaroxim hat charakterisiren lassen. Es konnte nämlich leicht constatirt werden, dass die Verbindung bei dem Erhitzen mit Salzsäure in chlorwasserstoffsaures Hydroxylamin und Melilotsäureanhydrid gespalten wird. Das letztere lieferte nach kurzem Erhitzen seiner Auflösung in Kalilauge reine, bei 82—83° schmelzende Melilotsäure $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CH_2 . \overset{2}{C}H_2 . CO_2H)$.

Ich habe bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ursprünglich den Zweck verfolgt, zu einer *o*-Cumarhydroximsäure von der Formel $C_6H_4(\overset{1}{O}H)\left(CH:\overset{(2)}{C}H.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}\right)$ zu gelangen. Die Ausführung dieses Planes ist an der grossen Beständigkeit des Cumaroxims gescheitert.

Die obigen Versuchsergebnisse schliessen allerdings die Möglichkeit nicht aus, dass eine derartige Verbindung bei der Einwirkung von Kalilauge auf Cumaroxim vorübergehend entstehe, sich aber bei dem Ansäuern ihrer alkalischen Lösung unter Abspaltung von Wasser alsbald in Cumaroxim zurückverwandele. Nun hat W. H. Perkin[1]) dargethan, dass der sauerstoffhaltige Atomring des Cumarins gesprengt wird und Aethyläther der α- und β-Aethyl-*o*-cumarsäure von der Formel $C_6H_4(\overset{1}{O}C_2H_5)(CH:\overset{(2)}{C}H.CO_2C_2H_5)$ sich bilden, wenn man Cumarin (1 Mol.) mit Natriumhydrat (2 Mol.) eindampft und den Rückstand in äthylalkoholischer Lösung mit Jodäthyl digerirt. Ich habe, genau den Vorschriften Perkin's folgend, auf diese Weise den sauerstoffhaltigen Atomring auch des Cumaroxims zu sprengen versucht, denselben aber selbst unter diesen Bedingungen durchaus beständig gefunden. Als Endproduct der Reaction konnte immer nur Cumaroximäthyläther constatirt werden, selbst wenn Alkalihydrat und Jodäthyl im grossen Ueberschuss angewandt worden waren. Es ergiebt sich daraus, dass eine *o*-Cumarhydroximsäure bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Cumaroxim auch nicht vorübergehend gebildet wird. Ich habe daher vorläufig auf weitere Versuche Verzicht leisten müssen, um von dem Cumaroxim aus die chemische Natur der Hydroximsäuren $R.C\begin{matrix}N.OH\\OH\end{matrix}$ näher zu erforschen.

Die mehrfach erwähnte leichte Beweglichkeit des Schwefelatoms im Thiocumarin hat mich veranlasst, mit diesem Körper nach anderer Richtung noch einige Versuche anzustellen, deren Ergebnisse ich hierunter folgen lasse.

Phenylhydrazinderivat des Cumarins,

$$C_6H_4\begin{matrix}CH:CH.C:N_2HC_6H_5\\O\end{matrix}$$

Phenylhydrazin reagirt ebensowenig wie Hydroxylamin direct auf Cumarin. Das Schwefelatom des Thiocumarins lässt sich dagegen ohne Schwierigkeit gegen den zweiwerthigen Rest des Phenylhydrazins:

---

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. 1881, XXXIX, 412.

$N_2HC_6H_5$ austauschen. Man erhitzt zu dem Ende die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Thiocumarin und Phenylhydrazin, bis die nach kurzer Zeit eintretende Schwefelwasserstoffentwickelung aufgehört hat. Es sind dazu etwa vier Tage erforderlich. Der grösste Theil des Reactionsproductes krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung aus, weitere Mengen können durch Abdampfen des Alkohols gewonnen werden. Die Reaction verläuft nahezu quantitativ. Die neue Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in langen, goldgelben Nadeln gewonnen, welche bei 143—144° schmelzen. Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol und leicht in Aether und Benzol. Der Körper zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung eines stechenden Geruches, löst sich mit schön grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure und wird bei längerem Kochen mit Salzsäure in Cumarin und Phenylhydrazin zerlegt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	76.27	76.31	—
H_{12}	12	5.09	5.19	—
N_2	28	11.86	—	11.86
O	16	6.78	—	—
	236	100.00		

In gleicher Weise wie Phenylhydrazin, nur langsamer, wirkt Anilin in alkoholischer Lösung zersetzend auf Thiocumarin ein. In diesem Falle ist zehntägiges Erhitzen erforderlich, bis die Schwefelwasserstoffentwickelung aufhört. Die dabei gebildete, voraussichtlich nach der Formel  zusammengesetzte Verbindung ist ungemein unbeständig und zerfällt unter Aufnahme von Wasser äusserst leicht in Cumarin und Anilin. Es ist mir aus diesem Grunde nicht gelungen, den Körper im reinen Zustande darzustellen; bei allen zur Isolirung desselben unternommenen Versuchen habe ich statt dessen seine soeben angeführten Zersetzungsproducte erhalten.

Das Thiocumarin ist auffallender Weise sehr beständig gegen ein Gemisch von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. Es wird bei längerem Erhitzen mit diesen Agentien nicht angegriffen, was sich schon dadurch zu erkennen giebt, dass gar keine Entwickelung von Schwefelwasserstoff eintritt. Bei dem Verdünnen der erhitzten Mischung mit Wasser scheidet sich unverändertes Thiocumarin wieder ab. Es gelingt mithin auf diese Weise nicht, das Schwefelatom des Thiocumarins durch den Rest der Essigsäure: $CH.CO_2H$ zu ersetzen.

Der Umstand, dass bei dem Schmelzen von Cumarin mit Phosphorpentasulfid zunächst nur der Sauerstoff der Carbonylgruppe der ersteren Verbindung durch Schwefel ersetzt wird, hat mich bereits vor längerer Zeit veranlasst, zu prüfen, ob fünffach Schwefelphosphor auf Cumaron $C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\ \\ O\end{cases}$ einwirkt. Eine glatte Substitution des im Cumaron enthaltenen Sauerstoffs durch Schwefel vorausgesetzt, sollte dabei Thionaphten $C_6H_4\begin{cases}CH:CH\\ \\ S\end{cases}$ gebildet werden. Ich habe beobachtet, dass bei dem Schmelzen von Cumaron mit Phosphorpentasulfid eine in Benzol lösliche, aus der Benzollösung durch Ligroïn fällbare, schwefelhaltige Verbindung entsteht, welche bei der Destillation im Dampfstrom nur geringe Mengen eines nach schlechtem Solaröl riechenden, öligen Destillates liefert und auch im Uebrigen wenig erquickliche Eigenschaften besitzt.

Ich werde dieses Product nicht weiter verfolgen, da inzwischen Victor Meyer, der Entdecker des Thiophens, die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Cumaron in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hat[1]).

Die bei dem Studium des Thiocumarins erhaltenen Resultate fordern dazu auf, die Darstellung anderer Thiolactone zu versuchen und die Umsetzungen dieser Körper näher zu studiren. Ich beabsichtige, darauf bezügliche Versuche im hiesigen Laboratorium zu veranlassen.

Bei der vorstehenden Arbeit bin ich mit Eifer und Geschick von Hrn. Alfred Kees unterstützt worden, dem ich dafür an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank sage.

[1]) Diese Berichte XIX, 1432.

343. Ferd. Tiemann: Ueber eine neue Bildungsweise der Amidoxime.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXXII; vorgetragen in der Sitzung vom 22. März vom Verfasser.)

Der unter der Einwirkung von Hydroxylamin leicht erfolgende Uebergang von Thiocumarin in Cumaroxim hat mich veranlasst, zu prüfen, ob sich aus den Thioamiden der organischen Säuren und Hydroxylamin nach der Gleichung

$$R.CS.NH_2 + H_2N.OH = R.C(:NOH)(.NH_2) + H_2S$$

Amidoxime erhalten lassen. Die zu dem Ende angestellten Versuche haben gezeigt, dass die durch die obige Gleichung gekennzeichnete Reaction in der That eintritt und eine allgemeinere ist. Dieselbe verdient einige Beachtung, weil sie die Darstellung von im Ammoniakrest substituirten Amidoximen gestattet.

Als Beispiel der Bildung eines im Ammoniakrest nicht substituirten Amidoxims führe ich die Umwandlung von Thiobenzamid in Benzenylamidoxim an, welche sich unter den folgenden Bedingungen vollzieht:

Die alkoholische Lösung gleicher Moleküle von Thiobenzamid und salzsaurem Hydroxylamin wird mit der zur Bindung der Salzsäure erforderlichen Menge Sodalösung versetzt und sodann 15—18 Stunden in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zum lebhaften Sieden erhitzt. Die Reaction ist beendigt, sobald die Entwickelung von Schwefelwasserstoff aufhört. Man verdampft alsdann den Alkohol, zieht den mit Wasser versetzten Rückstand mit Aether aus, löst die beim Abdestilliren des Aethers erhaltene, ölige Masse in Salzsäure und dampft die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne. Das so dargestellte rohe chlorwasserstoffsaure Benzenylamidoxim wird durch Auflösen in wenig Alkohol und Ausfällen der alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt. Dieses scheinbar umständliche Reinigungsverfahren ist erforderlich, um kleine Mengen von Thiobenzamid abzutrennen, welche der Zersetzung immer entgehen und dem Benzenylamidoxim hartnäckig anhaften.

Das aus dem chlorwasserstoffsauren Salz durch Kalilauge abgeschiedene Benzenylamidoxim schmolz genau bei 79—80° und ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Werthe:

	Berechnet für $C_7H_8N_2O$	Gefunden
C	61.76	61.58 pCt.
H	5.88	6.06 »

Hr. Heinrich Müller hat mittelst der obigen Reaction ein im Ammoniakrest substituirtes Amidoxim dargestellt, über welches er in der folgenden Mittheilung berichtet.

344. Heinrich Müller: Ueber Benzenylanilidoxim.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXXIII; vorgetragen in der Sitzung vom 22. März von Hrn. Tiemann.)

Das Thiobenzanilid, von welchem ich bei den folgenden Versuchen ausgegangen bin, habe ich durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzanilid dargestellt. Die Schmelze wurde mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit Natronlauge behandelt und in Wasser gegossen. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich alsdann das Thiobenzanilid aus, welches man durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 95—96° schmelzenden Blättchen erhält.

Benzenylanilidoxim, $C_6H_5C(:NOH)(.NHC_6H_5)$.

Die alkoholische Lösung von Thiobenzanilid wurde mit äquivalenten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat versetzt und am Rückflusskühler etwa anderthalb Tage auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr nachweisbar war. Alsdann wurde die Lösung zur Trockne eingedampft, wobei sich ein braunes, später fest werdendes Oel abschied. Der Rückstand wurde in Salzsäure aufgenommen, das Benzenylanilidoxim aus der sauren Lösung durch Natronlauge gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt.

Man erhält das Benzenylanilidoxim so in feinen, weissen Nadeln, welche bei 136° schmelzen. Die Verbindung löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Sie wird von Ligroïn nur schwierig aufgenommen, dadurch aber nicht aus der Benzollösung gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{13}	156	73.58	73.46	—
H_{12}	12	5.66	5.95	—
N_2	28	13.20	—	13.18
O	16	17.56	—	—
	212	100.00		

Das Benzenylanilidoxim besitzt sowohl saure als basische Eigenschaften, löst sich daher in Säuren wie in Alkalien auf und vereinigt sich zumal mit Säuren zu wohlcharakterisirten Salzen.

Salzsaures Benzenylanilidoxim kann durch Eindampfen der Lösung von Benzenylanilidoxim in Salzsäure dargestellt werden. Behufs

Reinigung des Salzes löst man es in absolutem Alkohol und fällt es mit absolutem Aether aus.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Benzenylanilidoxim:

Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O,HCl$	Gefunden
Cl 14.26	14.15 pCt.

Das salzsaure Salz giebt mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz.

Benzoylbenzenylanilidoxim, $C_6H_5.C(:NO.COC_6H_5)(.NHC_6H_5)$.

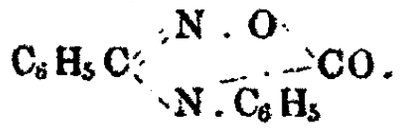
Benzenylanilidoxim löst sich unter starker Salzsäureentwickelung in Benzoylchlorid auf. Man wendet äquimolekulare Mengen von beiden Verbindungen an und führt die Reaction unter gelindem Erwärmen zu Ende. Beim Erkalten erhält man eine feste Masse, die man, um unzersetztes Benzoylchlorid zu entfernen, längere Zeit, fein zerrieben, unter Wasser stehen lässt. Man filtrirt darauf und wäscht das Reactionsproduct zur Entfernung der gebildeten Benzoësäure mit Ammoniak aus. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand wird in Alkohol gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser gefällt.

Das Benzoylbenzenylanilidoxim krystallisirt in glänzenden, weissen, verfilzten Nadeln, welche bei 116° schmelzen. Erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man den Körper rein; er ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, löslich in Alkohol, Aether, Benzol sowie Chloroform und wird aus den Lösungen in den zuletzt erwähnten drei Flüssigkeiten durch Ligroïn gefällt. Die Verbindung wird schwer von Salzsäure und garnicht von Natronlauge aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{20}	240	75.95	75.97	75.71	—
H_{16}	16	5.07	5.62	5.45	—
N_2	28	8.86	—	—	9.17
O_2	32	10.12	—	—	—
	316	100.00			

Benzenylphenylimidoximcarbonyl,



Diese Verbindung stellt man dar, indem man Benzenylanilidoxim in Chloroform löst und in diese Lösung die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäthyläther, den man mit Chloroform verdünnt hat, eintropfen lässt. Man erhitzt das Gemisch kurze Zeit am Rückfluss-

kühler auf dem Wasserbade. Darauf wird das Chloroform verdampft, der Rückstand in Alkohol aufgenommen und die alkoholische Lösung mit Wasser gefällt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem, heissem Alkohol erhält man das Benzenylphenylimidoximcarbonyl im reinen Zustande. Es bildet lange. weisse Nadeln, welche bei 166—167° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Ihr chemisches Verhalten ist sehr indifferent; sie wird weder von Säuren noch von Basen aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{14}	168	70.58	70.75	70.34	—
H_{10}	10	4.20	4.68	4.66	—
N_2	28	11.76	—	—	2.09
O_2	32	13.46	—	—	—
	238	100.00			

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzenylamidoxim hat Ernst Falck [1]) zunächst Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther, $C_6H_5C(.NH_2)(:NOCO_2C_2H_5)$ erhalten und gezeigt, dass diese Verbindung unter Abspaltung von Aethylalkohol mit Leichtigkeit in Benzenylimidoximcarbonyl, C_6H_5C  CO, über-

geht. Bei der Wechselwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther und Benzenylanilidoxim sollte nach der Gleichung:

$$ClCO_2C_2H_5 + C_6H_5C(.NHC_6H_5)(:NOH) = HCl + C_6H_5C(.NHC_6H_5)(:NOCO_2C_2H_5)$$

zunächst Benzenylanilidoximkohlensäureäthyläther entstehen. Diese Verbindung scheint noch unbeständiger als der Benzenylamidoximkohlensäureäthyläther zu sein; ich habe sie, genau nach der Falckschen Vorschrift arbeitend, nicht isoliren können und immer sofort das daraus durch Abspaltung von Alkohol entstandene Benzenylphenylimidoximcarbonyl erhalten.

Benzenyluranilidoxim, $C_6H_5.C(:NOH)(.NC_6H_5.CO.NH_2)$. [2])

Wenn man das salzsaure Salz des Benzenylanilidoxims mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat in concentrirter wässeriger Lösung

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2467 und XIX, 1481.

[2]) Diese Formel wird aus den von F. Tiemann »Diese Berichte« XIX, 1477 entwickelten Gründen zunächst noch mit einigem Vorbehalt gegeben.

zusammenbringt, so fällt das Benzenyluranilidoxim als krystallinische Masse aus. Man sammelt den entstandenen Niederschlag auf einem Filter und krystallisirt die Verbindung mehrere Male aus verdünntem Alkohol um. Man erhält sie alsdann in gelblich gefärbten Nadeln, welche bei 165—167° schmelzen.

Das Benzenyluranilidoxim ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und wird aus der Lösung in Chloroform durch Ligroïn wieder gefällt. Es wird schwer von Salzsäure aufgenommen und zeigt Basen gegenüber ein noch indifferenteres Verhalten. Der Körper ist isomer mit dem von P. Krüger[1]) aus Benzenylamidoxim und Carbanil dargestellten Benzenylphenyluramidoxim, welches bei 115° schmilzt.

Elementaranalyse:

			Versuch	
	Theorie		I.	II.
C_{14}	168	65.88	65.75	—
H_{13}	13	5.10	5.57	—
N_3	42	16.47	—	16.58
O_2	32	12.55	—	—
	255	100.00		

Benzenylanilidoximäthyläther,
$C_6H_5C(:NOC_2H_5)(.NHC_6H_5)$.

Um zu diesem Körper zu gelangen, habe ich die absolut alkoholische Lösung des Benzenylanilidoxims mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat versetzt und Jodäthyl im geringen Ueberschuss hinzugefügt. Das Gemisch wurde längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, darauf der Alkohol verjagt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Der bei dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende rohe Benzenylanilidoximäthyläther erwies sich als leicht zersetzlich. Ich habe daher der ätherischen Lösung den Benzenylanilidoximäthyläther durch Schütteln mit Salzsäure entzogen und das salzsaure Salz desselben durch Eindampfen der Lösung darzustellen versucht. Dabei wurde jedoch ebenfalls ein Rückstand von wenig erquicklichen Eigenschaften erhalten.

Aus der salzsauren Lösung wird der Benzenylanilidoximäthyläther durch Natronlauge oder Ammoniak als weisser Niederschlag gefällt, welcher bei 56° schmilzt, sich nach kurzer Zeit roth färbt, und den ich daher nicht in einen für die Analyse geeigneten Zustand habe bringen können.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1059.

Hr. Dr. Paul Krüger hat auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann den Benzenylanilidoximäthyläther durch Einwirkung von Benzenyläthoximchlorid, $C_6H_5 . C(:NOC_2H_5)Cl$, auf Anilin darzustellen versucht. Hr. Dr. Krüger theilt mir mit, dass er bei dem Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren bei 190—200° eine Einwirkung der soeben genannten beiden Verbindungen aufeinander constatirt habe. Unter den Reactionsproducten habe sich ein Körper, unzweifelhaft der Benzenylanilidoximäthyläther, befunden, dessen Eigenschaften und chemisches Verhalten genau mit den Eigenschaften und dem chemischen Verhalten der im Vorstehenden beschriebenen Verbindung übereinstimmen; gleichzeitig und in weit grösserer Menge sei aber ein indifferentes, bei 164° schmelzendes, in Wasser und Ligroïn unlösliches, in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht lösliches Condensationsproduct entstanden, dessen chemische Natur bislang nicht näher erforscht sei.

---

345. J. Traube: Ueber die Grössen der Maximaltropfen der gewöhnlichen Alkohole und Fettsäuren und ihrer wässrigen Lösungen.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden an der Mündung des von mir kürzlich beschriebenen [1]) Poiseuille'schen Apparats knieförmig gebogene Capillarröhrenstückchen derart befestigt, dass ihre ebene kreisförmige Endfläche sich in horizontaler Lage befindet, so verhalten sich für verschiedene unter constantem Druck ausfliessende Flüssigkeiten die Volumina der an jener Endfläche sich bildenden Tropfen genau wie die Steighöhen im capillaren Rohre. Dieses Gesetz, dessen Beweis ich in einer demnächst an anderer Stelle erscheinenden Abhandlung erbringen werde, kann jedoch nur gelten für Röhren, deren Radius unterhalb einer bestimmten Grenze liegt.

Wächst nämlich der äussere Radius der horizontalen Endfläche unserer vertical gestellten Capillarröhre mehr und mehr, so muss bei einem bestimmten Werthe desselben der Tropfen sein Maximalgewicht

---

[1]) J. Traube, diese Ber. XIX, 874.

erreichen, es wird sich derjenige Maximaltropfen bilden, welcher an einer horizontalen, ebenen Fläche von beliebig grossen Dimensionen entsteht. Da nun aber jener Radius der Röhre, oder besser der grösste Radius des hängenden Maximaltropfens, für Flüssigkeiten von verschiedener Cohäsion verschieden sein muss, so kann das Gesetz von der Proportionalität der Tropfenvolumina und Steighöhen oberhalb jener Radiusgrenze nicht mehr gelten. Vielmehr wird dann der Quotient aus der Tropfengrösse von dem Quotienten der Steighöhen bestimmte Unterschiede zeigen müssen, welche sich nur auf die verschiedene Grösse der grössten Durchmesser der hängenden Maximaltropfen zurückführen lassen und es ermöglichen, bestimmte Schlüsse über die Grössen dieser Durchmesser zu ziehen.

Es erschien mir aus diesem Grunde die Feststellung der Maximaltropfengewichte für eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten erwünscht, zumal dieselben gewiss auch als Constanten Interesse beanspruchen dürfen.

Dass dieselben — ausser für Wasser — bisher noch nicht bestimmt worden sind, liegt wohl daran, dass die directe Beobachtung an der Ebene oder an einer unten in eine Scheibe sich ausbreitenden verticalen Röhre — bei einer grösseren Zahl von Versuchen — mit beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Gleich Quincke und Guthrie fand ich, dass es nur selten möglich ist, — besonders bei Flüssigkeiten mit grosser Cohäsion —, an grösseren Flächen völlige Benetzung zu erzielen.

Ich suchte daher einen etwas bequemeren Weg einzuschlagen, indem ich fand, dass sich aus den weit genauer zu bestimmenden Gewichten der sich unterhalb einer horizontalen nicht zu weiten Glasröhre bildenden Tropfen mit Hülfe einer (durch einige Beobachtungen an der Ebene vermittelten) Interpolationscurve die Gewichte der Maximaltropfen recht genau bestimmen lassen [1]).

Diese Tropfenbeobachtungen geschahen sehr zweckmässig direct unterhalb der Mündung jener horizontalen Röhre, welche an die Capillare des Poiseuille'schen Apparates angeschmolzen war. Der äussere Durchmesser dieser Röhre war sehr angenähert = 6mm. Bei guter Reinigung war an dieser Röhre selbst für Wasser eine

---

[1]) Es braucht wohl nach den soeben angestellten Betrachtungen kaum erwähnt zu werden, dass auch für die sich unterhalb einer horizontalen Röhre oder an einer Kugel bildenden Tropfen der Satz von der Proportionalität von Steighöhen und Tropfenvolumina ebensowenig gelten kann, wie für Maximaltropfen. Daher die Abweichungen der Guthrie'schen Werthe, siehe Guthrie, on drops, Proc. Roy. Soc. Vol. XIII und Quincke Referat hierüber Fortschr. d. Phys. 1865.

vollkommene Benetzung zu erzielen, doch musste hier sehr sorgfältig auf die Gestalt und Beweglichkeit der Wassertropfen geachtet werden, da hieraus leicht auf den Grad der Benetzung geschlossen werden konnte.

Anstatt die mühsame Wägungsmethode zu wählen, zog ich es vor, die Tropfengewichte zu bestimmen aus der Anzahl der in dem Volum v (= 7.96 ccm, Temp. = 17° C.) meines Apparates enthaltenen Tropfenzahlen und den specifischen Gewichten der Flüssigkeiten. Die nur um ein sehr Geringes grössere Genauigkeit der Wägungsmethode kann bei diesen Versuchen die Resultate nicht beeinflussen.

Die Tropfenzahl wurde in allen Fällen zweimal bestimmt; es zeigten sich selten Abweichungen, welche mehr als 1 Tropfen auf 100 betrugen. Da die mittelst Pyknometer bestimmten specifischen Gewichte im Maximum nur Fehler von einigen wenigen Einheiten der vierten Decimale enthalten können, so bestimmt sich hieraus der grösste Fehler im Tropfengewichte auf $^3/_{10}$ bis $^5/_{10}$ eines Milligr. Doch bleibt zu berücksichtigen, dass der Ausfluss der Flüssigkeiten stets unter dem constanten Drucke von 154 cm Wasser erfolgte, die Ausflusszeiten waren daher direct proportional den Zähigkeiten. Da nun die Tropfengrösse abhängig ist von der Ausflusszeit [1]) und das Zähigkeitsverhältniss der von mir untersuchten Flüssigkeiten im Maximum bei derselben Temperatur etwa 1 : 4 betrug, so würde sich unter der (vielleicht jedoch ungerechtfertigten) Annahme, dass nur Tropfengrössen bei gleicher Ausflussgeschwindigkeit vergleichbar seien, auf das Tropfengewicht noch ein Fehlerplus von 3 pCt. berechnen. Meist würde aber jener Fehler weitaus geringer sein.

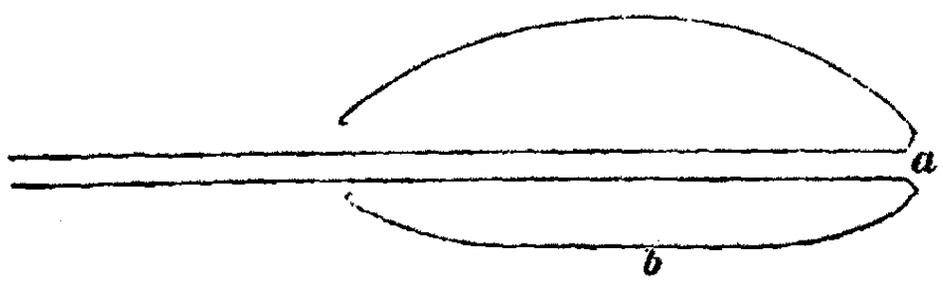
Um aus den so erhaltenen Tropfenzahlen die Gewichte derjenigen grössten Tropfen zu erhalten, welche sich an einer grösseren, ebenen Fläche bilden, war es nöthig von einer Anzahl von Flüssigkeiten mit verschiedener Oberflächenspannung directe Beobachtungen an der Ebene anzustellen. Zu diesem Zwecke wurde stets nacheinander bei derselben Flüssigkeit die in dem Volumen v enthaltene Tropfenzahl bestimmt, wenn das Abtropfen 1) von einer ebenen Fläche, 2) von obiger horizontalen Röhre geschah.

Die auf diesem Wege für eine beliebige organische Flüssigkeit durch Beobachtung an der horizontalen Röhre erhaltene Tropfenzahl multiplicirt mit dem (möglichst genau bestimmten) Quotienten der Tropfenzahlen für Wasser $\left(\frac{\text{Ebene}}{\text{Röhre}}\right)$ ergab einen Werth, der stets mehr oder weniger kleiner sein musste, als die für jene Flüssigkeit direct

---

[1]) Siehe weiter unten S. 1 der folgenden Arbeit.

an der Ebene beobachtete Tropfenzahl; kleiner deshalb, weil eben beim Uebergang von der Ebene zur Röhre für Flüssigkeiten von verschiedener Cohäsion kein proportionales Anwachsen der Tropfenzahlen stattfindet, sondern jener Quotient aus den Tropfenzahlen mit wachsender Cohäsion der Flüssigkeit abnimmt. Wurden daher die Differenzen jener beobachteten und berechneten Werthe als Ordinaten auf ein Curvennetz aufgetragen, jene beobachteten Werthe selbst als Abscissen, so erhielt man eine Curve, welche anzeigte, wie viel Tropfen zu der jedesmal berechneten Tropfenzahl hinzuaddirt werden müssten, damit die wirkliche Tropfenzahl der betreffenden Flüssigkeit an der Ebene erhalten würde. Indem auf diesem Wege von einer grösseren Zahl der verschiedensten Flüssigkeiten (Lösungen von Alkoholen, Säuren u. s. w.) Beobachtungen angestellt wurden, war es möglich, eine Interpolationscurve zu construiren, deren Herstellung sehr mühsam und zeitraubend war, weil an der Ebene für jede Flüssigkeit stets eine grössere Zahl von Beobachtungen erforderlich war. Diese Beobachtungen an der Ebene geschahen unter Benutzung des in Fig. 1 gezeichneten kleinen Glasapparates. Die aus *a* ausfliessende



Flüssigkeit floss auf die ebene Fläche *b* ab, um von dieser herabzutropfen. Der relative Maximalfehler beträgt 3 Tropfen auf 100. Für den absoluten Werth der Maximaltropfen ergiebt sich noch ein kleines Fehlerplus, weil das Tropfengewicht für Wasser $\frac{7.96 \,.\, 0.9983}{34.1}$ g, auf welches die anderen Werthe bezogen werden, einen Fehler bis zu 0.003 g enthalten könnte.

In der folgenden Tabelle finden sich die von mir beobachteten und berechneten Werthe. Unter $\frac{V_w}{V_r}$ findet sich der Quotient der Tropfenvolumina von Wasser und der betreffenden Flüssigkeit, unter $\frac{h_w}{h_r}$ der entsprechende Steighöhenquotient, welcher den Quotienten der Tropfenvolumina an kleineren Kreisflächen gleich ist.

	Gewichtsproc. d. wässrigen Lösung	Mittelwerthe der an der Röhre beob. Tropfenzahl	Berechnete Tropfenzahl a. d. Ebene	Maximaltropfenvolumen	Maximaltropfengewicht	$\frac{V_w}{V_r}$	$\frac{h_w}{h_r}$
				ccm	g		
Wasser	—	62	34.1	0.2334	0.2330	1	1
Methylalkohol . .	10	89.7	51.6	0.1542	0.1511	1.514	1.274
	20	106.4	62.3	0.1278	0.1235	1.826	1.477
	30	122.2	72.8	0.1093	0.1041	2.136	1.664
	40	136.6	83.1	0.0958	0.0896	2.436	1.820
	50	150.6	93.6	0.0850	0.0779	2.746	1.941
	60	157.9	98.7	0.0807	0.0722	2.892	2.059
	80	171.2	108.7	0.0732	0.0621	3.188	2.276
	100	191.9	124.3	0.0640	0.0508	3.647	2.570
Aethylalkohol . .	10	104.4	60.9	0.1307	0.1278	1.786	1.482
	20	135.9	82.6	0.0964	0.0934	2.421	1.826
	30	166.7	105.3	0.0756	0.0721	3.087	2.105
	40	185.8	119.6	0.0666	0.0623	3.505	2.262
	50	194.2	126.2	0.0631	0.0577	3.699	2.353
	60	198.0	129.1	0.0616	0.0549	3.789	2.394
	80	201.2	131.7	0.0604	0.0509	3.864	2.456
	100	203.3	133.3	0.0597	0.0472	3.910	2.586
Propylalkohol . .	10	159.7	100.2	0.0794	0.0781	2.939	2.061
	30	226.2	152.7	0.0521	0.0495	4.480	2.661
	50	220.7	147.9	0.0538	0.0492	4.338	2.619
	70	212.8	141.0	0.0565	0.0491	4.131	2.543
	100	204.5	134.5	0.0592	0.0477	3.943	2.472
Isopropylalkohol .	10	141.2	86.8	0.0917	0.0902	2.545	1.804
	30	213.7	141.9	0.0561	0.0537	4.125	2.616
	50	230.9	157.0	0.0507	—	4.603	2.707
	100	218.8	146.1	0.0545	0.0440	4.282	2.681
Norm. Butylalkohol	2	113.1	66.7	0.1193	0.1188	1.956	1.644
	4	151.3	94.0	0.0847	0.0841	2.756	2.071
	6	191.5	124.0	0.0642	—	3.635	2.544
Isobutylalkohol .	2	115.5	68.3	0.1165	0.1159	2.003	1.644
	4	153.8	96.0	0.0829	0.0822	2.815	2.059
	6	186.9	120.3	0.0662	0.0655	3.526	2.442
	8	221.2	148.4	0.0536	0.0529	4.354	2.820
	100	225.2	151.9	0.0524	421	4.454	2.566

	Gewichtsproc. d. wässrigen Lösung	Mittelwerthe der an der Röhre beob. Tropfenzahl	Berechnete Tropfenzahl a. d. Ebene	Maximaltropfenvolumen	Maximaltropfengewicht	$\frac{V_w}{V_r}$	$\frac{h_w}{h_r}$
				ccm	g		
Isomylalkohol . .	1	129.5	78.2	0.1018	0.1015	2.293	1.810
	2	184.1	118.3	0.0673	0.0670	3.468	2.402
	2,5	203.7	133.5	0.0596	0.0593	3.916	2.584
	100	209.2	138.1	0.0576	0.0468	4.052	2.474
Ameisensäure . .	10	75.6	42.7	0.1864	0.1895	1.252	1.162
	30	95.6	55.4	0.1437	0.1538	1.624	1.387
	50	115.4	68.2	0.1167	0.1302	2.000	1.596
	100	165.0	104.0	0.0765	0.0933	3.051	2.346
Essigsäure . . .	10	90.1	51.9	0.1534	0.1553	1.522	1.330
	30	123.9	74.1	0.1074	0.1115	2.173	1.702
	50	149.6	92.8	0.0858	0.0907	2.720	1.968
	70	176.5	112.6	0.0707	0.0756	3.301	2.238
	80	190.9	123.5	0.0645	0.0690	3.618	2.370
	100	224	150.7	0.0528	0.0556	4.420	2.786
Propionsäure . .	10	114.5	67.5	0.1179	0.1188	1.965	1.636
	30	168.8	106.8	0.0745	0.0761	3.067	2.127
	50	191.4	123.9	0.0642	0.0659	3.542	2.300
	100	218.2	145.7	0.0546	0.0544	4.290	2.731
Buttersäure . . .	10	176.4	112.5	0.0708	0.0711	3.283	2.363
	30	211.8	140.5	0.0567	0.0570	4.095	2.576
	50	219.2	146.7	0.0543	0.0543	4.298	2.557
	100	210.7	139.4	0.0571	0.0550	4.244	2.639
Isobuttersäure . .	5	132.7	80.5	0.0989	0.0990	2.358	1.867
	10	195.2	126.9	0.0627	0.0629	3.711	2.488
	15	210.0	138.8	0.0574	0.0576	4.052	2.596
	20	218.7	146.2	0.0544	0.0546	4.275	2.679
	100	221.4	148.6	0.0536	0.0510	4.576	2.764
Isovaleriansäure .	2	134.9	82.1	0.0970	0.0969	2.409	1.901
	4	186.6	120.1	0.0663	0.0662	3.526	2.456
	100	219.7	147.1	0.0541	0.0504	4.631	2.664

Aus der Tabelle folgt der an und für sich naheliegende aber keineswegs selbstverständliche Satz, dass der grösste Durchmesser des hängenden Maximaltropfens zunimmt mit wachsender Cohäsion der Flüssigkeit, darnach gelten für die Volumina der Maximaltropfen von Flüssigkeiten einer homologen Reihe und ihrer Lösungen dieselben Sätze, welche sich in einer früheren Arbeit (diese Berichte XVII, 2294) für deren Steighöhen ergeben hatten. Einfache Beziehungen, auch zwischen den gehobenen Molecülzahlen, waren nicht nachweisbar.

Hannover. Analytisch-chemisches Laboratorium.

---

346. J. Traube: Bemerkungen über die Abhängigkeit der Tropfengrösse von äusseren Einflüssen.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Beobachtungen in der vorigen Arbeit, wie auch andere, über welche ich demnächst anderen Orts berichten werde, mussten mich veranlassen, verschiedene der äusseren Einflüsse ins Auge zu fassen, welche auf das Tropfengewicht einwirken konnten. Allerdings war hier die Sache sehr erleichtert durch die vorzügliche Experimentalarbeit von Guthrie[1]), welcher alle wesentlichen Umstände, die hier von Einfluss sein konnten, aufs Gründlichste in Betracht gezogen hat.

Meine Versuche über den Einfluss der Krümmung der Wand und der Ausflussgeschwindigkeit auf die Tropfengrösse führten dann auch zu Ergebnissen, welche denjenigen Guthrie's vollständig entsprachen. Nur den von Guthrie aus seinen Versuchen gefolgerten Einfluss des Materials der Wandung auf die Tropfengrösse habe ich aus meinen Beobachtungen nicht nachweisen können.

Bezüglich meiner Versuche über den Einfluss der Krümmung der Wand auf die Tropfengrösse sei an dieser Stelle nur bemerkt, dass zahlreiche, von mir an verschiedenen horizontal gelegten Röhren, an Kugeln und an der Ebene angestellte Beobachtungen ein regelmässiges Anwachsen der Tropfen mit Abnahme der Krümmung ergaben, welches nicht allein durch die Vergrösserung der Fläche bedingt sein konnte. Die Zunahme der Tropfengrösse wächst der Erwartung gemäss mit der Grösse der Cohäsion der betreffenden Flüssigkeit.

---

[1]) Guthrie, on Drops Proceed. Roy. Soc. Vol. XIII. Referat hierüber Quincke, Fortschr. der Phys. 1865.

Die Versuche über den Einfluss der Ausflussgeschwindigkeit auf die Tropfengrösse wurden von mir unternommen in der Absicht, zu prüfen, ob sich für verschiedene Flüssigkeiten vielleicht Unterschiede in dem Einflusse der Ausflussgeschwindigkeit ergeben würden, und ob derselbe ebenso bedeutend war, wenn der Zufluss der Flüssigkeit an die Bildungsstelle des Tropfens nicht wie bei Guthrie von allen Seiten gleichmässig, sondern nur von einer Seite her erfolgte. Meine Zahlen standen aber im besten Einklange mit denen Guthrie's, wie die folgende Tabelle zeigt, in welcher $\frac{G_{154}}{G_D}$ das Gewichtsverhältniss der Tropfen angiebt, welche sich bilden, wenn die Flüssigkeit (I.) unter dem Drucke einer Wassersäule von 154 cm Höhe, (II.) unter dem in D angegebenen Drucke ausfliesst. Das Verhältniss dieser Drucke giebt bekanntlich auch dasjenige der Ausflussgeschwindigkeiten an.

	I.				II.			
Horizontale Röhre. Aeusserer Radius = 3 mm	Gew.-Proc. in wässriger Lösung	$\frac{G_{154}}{G_D}$	D	Verticale Röhre. Radius = 3 mm	Gew.-Proc. der wässrigen Lösung	$\frac{G_{154}}{G_D}$	D
Isoamylalkohol . .	1 pCt.	1.019	75	Wasser	—	1.022	40
» . .	1 »	1.065	35	Aethylalkohol . .	20 pCt.	1.012	60
» . .	2 »	1.019	50	» . .	98 »	1.025	40
» . .	2,5 »	1.009	35				
Aethylalkohol . . .	98 »	1.015	45				
Horizontale Röhre. Radius = 4.5 mm				Kugel-Radius = 10 mm			
Aethylalkohol . . .	20 »	1.027	50	Isoamylalkohol . .	2 »	1.021	100
Verticale Röhre. Radius = 2 mm				Ebene Fläche			
Wasser	—	1.016	75	Wasser	—	1.00	75
Aethylalkohol . . .	98 pCt.	1.018	50	Methylakohol . .	10 pCt.	1.030	50

Aus der Tabelle ergiebt sich bei Berücksichtigung der früher von mir für den Druck von 154 cm veröffentlichten Ausflusszeiten und Tropfengewichte sehr annähernd derselbe Einfluss der Ausflussgeschwindigkeit auf die Tropfengrösse, wie er von Guthrie für Cacaonussöl an der von ihm benutzten Elfenbeinkugel (r = 22.1 mm) gefunden wurde.

Von besonderem Interesse in Bezug auf den Gegenstand meiner Untersuchungen waren die Versuche Guthrie's, welche sich auf den Einfluss des Materials der Kugel auf die Grösse der Tropfengewichte

bezogen. Auch ich habe in ähnlicher Weise aus dem specifischen Gewichte und der Anzahl der im Volumen v meines Apparates enthaltenen Tropfenzahl die Gewichte von Tropfen bestimmt, welche sich an gleich weiten Glas-, Messing- und Kupferröhren bildeten. In folgender Tabelle veröffentliche ich die von mir gefundenen Tropfengewichte, Temperatur = 21° C.

	Glasröhre 4.1 mm Radius. Tropfengewicht in Grammen	Messingröhre 4.0 mm Radius. Tropfengewicht in Grammen
Wasser	0.1372	0.1338
»	0.1354	0.1372
»	0.1340	0.1396
»	0.1400	0.1360
Aethylalkohol 25 Vol.-Proc.	0.0625	0.0620
» »	0.0638	0.0618
Aethylalkohol 98 Gew.-Proc.	0.0334	0.0334
» »	0.0329	0.0331
Isobutylalkohol 5 Vol.-Proc.	0.0571	0.0555
» »	0.0571	0.0566
Aethylbutyrat ¼ Vol.-Proc.	0.1014	0.1014
» »	0.1007	0.1027

	Glasröhre Radius = 4.75 mm	Kupferröhre Radius = 4.75 mm
Wasser	0.1488	0.1496
»	0.1478	0.1488
»	0.1488	0.1447
»	0.1510	0.1502
Aethylalkohol 25 Vol.-Proc.	0.0654	0.0651
» »	0.0659	0.0638

Hiernach ist kein Einfluss der Röhrensubstanz auf die Tropfengrösse nachweisbar. Die Abweichungen sind durchaus unregelmässig und liegen im Bereich der Fehlerquellen.

Der Grund der, wenn auch unbedeutenden, so doch sehr regelmässigen Abweichungen, welche Guthrie bei seinen Versuchen mit Kugeln beobachtet hat, ist mir räthselhaft. Verschiedenheiten in den Dimensionen der Kugeln oder unvollkommene Benetzung dürften den Angaben Guthrie's nach seine Resultate nicht beeinflusst haben. Ich muss mich begnügen, die Abweichung meiner Resultate von denen Guthrie's festzustellen, und möchte nur bemerken, dass es mir nicht möglich war, ähnlich gut übereinstimmende Werthe wie Guthrie zu erhalten. Nehmen wir selbst die grösste von Guthrie

bei Kugeln aus Kork und Glas beobachtete Differenz von etwa 0.007 g, so entspricht dieselbe auf die Zahl von 100 Tropfen einer Abweichung von etwa 7 Tropfen; dies ist eine Differenz, wie dieselbe bei so schlecht benetzenden Flüssigkeiten wie Wasser an grösseren Flächen von mir mehrfach beobachtet wurde.

Welches aber auch der Grund der abweichenden Resultate Guthrie's und meiner Versuche sein mag, jedenfalls folgt aus beiden Versuchsreihen, dass das Tropfengewicht nur sehr wenig beeinflusst werden kann vom Material der Wandung. Dieses Ergebniss ist mir deshalb so wichtig, weil hieraus, bei den nahen Beziehungen der Tropfengrössen zu den Capillaritätsconstanten, auch dasjenige folgt, was ich bereits Journ. prakt. Chem., N. F. 31, S. 544, aus Steighöhenbeobachtungen zwischen Glas und Metallplatten gefolgert hatte, nämlich, dass der Randwinkel derselben Flüssigkeit gegen Glas und Metallwände bei gewöhnlicher Temperatur nicht gleich 0, aber nahezu derselbe ist. Auch hier beim Tropfen ist es derselbe Randwinkel, welcher in Betracht kommt. [1])

Hannover. Analytisch-chemisches Laboratorium.

---

347. K. Polstorff: Ueber Conessin.

(Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzem berichteten P. Schirmer und ich über ein aus der Rinde von Holarrhena africana D. C. abgeschiedenes Alkaloïd [2]), das identisch zu sein scheint mit der von Haines [3]) aus der Rinde von Wrightia antidysenterica R. Br. dargestellten Base, und für das wir den von Haines eingeführten Namen Conessin beibehalten haben. Da ich nun Gelegenheit hatte, über London einen kleinen Posten Samen der ostindischen Holarrhena antidysenterica zu erhalten, schien es mir von

---

[1]) Anmerkend will ich hier erwähnen, dass die interessanten Versuche Quincke's über den Einfluss des Elektromagnetismus auf die Tropfengrösse, siehe Pogg. Ann. Bd. 160, von mir mit Eisenchlorid wiederholt worden sind. Auch ich habe, wenn ich den Tropfen zwischen die Felder eines sehr starken Elektromagneten brachte, eine Verminderung des Tropfengewichts bis auf $^3/_4$ des ursprünglichen Gewichts beobachten können. Leider hatte ich keine Gelegenheit mehr, die Versuche auf andere, insbesondere diamagnetische Flüssigkeiten, auszudehnen.

[2]) Diese Berichte XIX, 78.

[3]) Pharm. Journal and Transactions, London (2) VI, 432.

Interesse festzustellen, ob die ostindischen Holarrhenaarten dasselbe Alkaloïd und eventuell grössere Mengen desselben enthalten, wie die Holarrhena africana. Die Untersuchung zeigte, dass unzweifelhaft dasselbe Alkaloïd vorliegt, aber nur in geringer Menge in den Samen enthalten ist, da 5 kg des letzteren nur ca. 4 g des reinen Alkaloïdes lieferten.

Zur Darstellung des Alkaloïdes wurden die durch wiederholtes Ausziehen mit Aether möglichst entfetteten Samen gröblich zerstossen und dann einigemale mit Alkohol ausgekocht. Aus den Auszügen wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand nach Zusatz von etwas Salzsäure durch fortgesetztes Erwärmen von Alkohol völlig befreit, dann die abgeschiedenen harzigen Massen durch Filtration beseitigt und aus dem Filtrat das Alkaloïd durch starkes Uebersättigen mit Ammoniak gefällt. Aus dem stark gefärbten, klebrigen Niederschlage die Base nach dem Trocknen über Schwefelsäure durch Benzol, Petroleumäther oder Chloroform auszuziehen, gelang nicht; einmal fand auch bei wiederholtem Ausziehen eine völlige Erschöpfung nicht statt, andererseits nahmen diese Lösungsmittel bedeutende Mengen färbender Verunreinigungen auf. Eine Reinigung gelang nur schliesslich dadurch, dass der Niederschlag in stark verdünnter Essigsäure gelöst, die mit Ammoniak fast neutralisirte Lösung mit Bleiacetat versetzt, mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Verfahren wiederholt wurde (4—5 Mal), bis die Lösung fast farblos erschien. Dann wurde die Base aus heisser Lösung durch bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak abgeschieden, in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das nach 1—2tägigem Stehen in zarten Nadeln abgeschiedene Alkaloïd wurde in gleicher Weise aus verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt, bis die Krystalle blendend weiss erschienen und constanten Schmelzpunkt zeigten.

Die erhaltene Base stimmte im Aussehen, Schmelzpunkt (121.5°) und Verhalten gegen Lösungsmittel völlig mit dem Alkaloïd der afrikanischen Drogue überein.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base ergab:

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{12}H_{20}N$
C	80.87	—	80.89 pCt.
H	11.22	—	11.24 »
N	—	8.16	7.87 »

Salzsaures Salz.

Eine mit Alkohol vermischte ätherische Lösung der Base wurde mit concentrirter Salzsäure, die mit starkem Alkohol verdünnt war, bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Das in kleinen, zu Gruppen vereinigten Nadeln abgeschiedene Salz war beim Trocknen unter ge-

linder Erwärmung theilweise verwittert. Nach dem Trocknen bei 100° ergab dasselbe:

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{20}N.HCl$
HCl	17.15	17.02 pCt.

Golddoppelsalz.

Das aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes durch Goldchlorid abgeschiedene Golddoppelsalz wurde mit Wasser und wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure erhitzt und dann Alkohol bis zur Lösung hinzugefügt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte das Doppelsalz in schönen, goldgelben Nadeln aus.

	Gefunden	Berechnet für $2C_{19}H_{20}N.HCl.AuCl_3 + 3\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	6.02	5.74 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{20}N.HCl.AuCl_3$
Au	38.08	37.91 pCt.

Die Resultate der Analysen zeigen, dass unzweifelhaft dasselbe Alkaloïd vorliegt, welches P. Schirmer und ich aus der Rinde der Holarrhena africana isolirt und als Conessin beschrieben haben. Nachträglich hat Hr. P. Schirmer noch das Nitrat und das Pikrat des Conessins (H. afric.) analysirt, und mögen die Resultate der Vollständigkeit halber hier mitgetheilt werden.

Conessinnitrat, $C_{19}H_{20}N.HNO_3$.

Das Nitrat wurde wie das Hydrochlorat dargestellt und in wasserfreien, kleinen Nadeln erhalten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{19}H_{20}N.HNO_3$
C	59.44	—	59.75 pCt.
H	8.79	—	8.71 »
N	—	11.67	11.62 »

Conessinpikrat, $C_{19}H_{20}N.C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$.

Das in Wasser sehr wenig lösliche Pikrat wurde aus heissem Alkohol in glänzenden, goldgelben, breiten Nadeln erhalten. Bei der Verbrennung musste mit viel pulverigem Kupferoxyd gemischt werden, da beim Verbrennen im Schiffchen heftige Explosionen eintraten.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{20}N.C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$
H_2O	4.39	4.23 pCt.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{19}H_{20}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$
C	53.02	—	53.07 pCt.
H	5.85	—	5.65 »
N	—	13.96	13.76 »

Die zahlreichen von P. Schirmer und mir ausgeführten Analysen können wohl nicht darüber in Zweifel lassen, dass das Conessin entsprechend der Formel $C_{12}H_{20}N$ zusammengesetzt ist.

Wie früher erwähnt, halte ich dieses Alkaloïd der Holarrhenaarten für identisch mit der von Haines (a. a. O.) aus der Rinde von Wrightia antidysenterica dargestellten Base. P. Schirmer und ich hatten früher die Vermuthung ausgesprochen, dass auch das von Stenhouse[1]) 1864 aus den Samen der letzteren Pflanze isolirte Wrightin mit dem Conessin, wie schon Haines annahm, identisch sei. Vor kurzem hat nun H. Warnecke[2]) aus den Samen der Wrightia antidysenterica das Wrightin wieder dargestellt und aus dem Platingehalt des Platindoppelsalzes für die Base die Formel $C_{11}H_{18}N$ abgeleitet. Hiernach würden das Wrightin und Conessin homologe Basen sein, falls die von Hrn. Warnecke in Aussicht gestellten weiteren Untersuchungen diese Formel bestätigen. Es scheint mir nämlich eine Identität beider Alkaloïde nicht ganz ausgeschlossen, da die von Hrn. Warnecke untersuchte Base denselben Schmelzpunkt besitzt, wie das Conessin, in ihrem ganzen Verhalten dem letzteren völlig gleicht und auch die von Hrn. Warnecke für den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gefundenen Werthe sehr gut für die Formel des Conessins stimmen.

Hr. Warnecke fand

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für Wrightin, $C_{11}H_{18}N$,	für Conessin, $C_{12}H_{20}N$,
C	80.54	80.70	80.44	80.89 pCt.
H	11.46	11.40	10.99	11.24 »

Der Stickstoffgehalt der Base und der Platingehalt des Platindoppelsalzes wurden allerdings höher gefunden (N = 0.6 pCt., Pt = 1.06 pCt. höher), als der Formel $C_{12}H_{20}N$ entspricht.

Auch die von Hrn. Warnecke für das Wrightin angegebenen Identitätsreactionen, von denen mir namentlich das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen und das Verhalten der Lösung in kalter, concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz einer Spur Salpetersäure charakteristisch zu sein scheinen, treten bei dem Conessin in vorzüglicher Weise auf.

Göttingen, Universitätslaboratorium, 10. Juni 1886.

[1]) Pharm. Journal and Transactions, London (2) V, 493.
[2]) Diese Berichte XIX, 60.

348. K. Heumann und Eug. Mentha: Ueber Monochlorazo- und -hydrazobenzol und das Verhalten des letzteren zu Säuren.

(Eingegangen am 12. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie in einer Mittheilung von A. Calm und K. Heumann früher berichtet wurde (Diese Berichte XIII, 1180) lagert sich das symmetrische Paradichlorhydrazobenzol $C_6H_4Cl\cdots N\cdots N\cdots C_6H_4Cl$ (H H) beim Kochen mit Säuren nicht in ein chlorirtes Diamidodiphenyl um, sondern spaltet sich nahezu quantitativ in Parachloranilin und Dichlorazobenzol:

$$2\,C_6H_4Cl\cdots N\cdots N\cdots C_6H_4Cl = C_6H_4ClN = NC_6H_4Cl + 2\,C_6H_4ClNH_2.$$

(H H)

Dieses auffallende Ergebniss ist darauf zurückzuführen, dass die Parastelle, welche bei der Umlagerung des Hydrazobenzols vorzugsweise zur Diphenylbildung dient (Hauptproduct der Umlagerung ist Benzidin, d. h. Para-diamidodiphenyl), im vorliegenden Fall nicht disponibel, sondern durch Chlor besetzt ist. [Ueber Bildung eines Diphenylderivates aus *p*-Dichlorazobenzol s. G. Schultz, diese Berichte XVII, 464.]

Es lag nun nahe zu prüfen, ob ein derartiges Verhalten auch dann eintritt, wenn ein nur einfach chlorirtes Hydrazobenzol, dessen Chloratom ebenfalls in der Parastellung zum Stickstoff sich befindet, mit Säuren behandelt wird.

Para-monochlorazobenzol.

Bis jetzt war kein Monochlor- oder Monobromhydrazobenzol bekannt, und ebenso wenig irgend ein einfach chlorirtes Azoxy- oder Azobenzol, welches in jene Verbindung hätte übergeführt werden können. Die Halogenderivate dieser Azokörper sind durch Reduction der entsprechenden Halogennitroverbindungen dargestellt worden, und 2 Atome des Haloid's sind daher die geringste Anzahl, welche im Molekül der so gewonnenen Azokörper enthalten sein können. (Brom giebt mit Azobenzol nach Werigo (Ann. Chem. Pharm. 165, S. 200) Tetrabromazobenzol.) Monobromazoxybenzolsulfosaures Kalium erhielt Limpricht[1]) durch Oxydation von Bromamidobenzolsulfosäure.

Zur Herstellung eines Monochlorazokörpers lagen zwei Wege offen: Ersatz der Amidogruppe eines Amidoazokörpers oder der Hy-

[1]) Diese Berichte XVIII, 1421.

droxylgruppe eines Oxyazokörpers durch Chlor. Da Kekulé und Hidegh (Diese Berichte III, 233), sowie Wallach (diese Berichte XVII, 395) aus Oxyazobenzol (Benzol-azo-Phenol) mit Phosphorpentachlorid kein Monochlorazobenzol erhielten, sondern einen Körper von der Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$, so bedienten wir uns des erst erwähnten Weges.

Die von Sandmeyer (diese Berichte XVII, 1633, 2558) angegebene, bei vielen Amidokörpern so schön zum Ziele führende Methode des Ersatzes des Amoniakrestes durch Chlor, welche auf der Einwirkung einer salzsauren Kupferchlorürlösung auf die Diazoverbindung beruht, erwies sich auch für amidirte Azokörper von Vortheil.

100 g salzsaures Para-Amidoazobenzol wurden zur Diazotirung mit 220 ccm concentrirter Salzsäure und 2 kg Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit, in welcher ein Theil des Salzes ungelöst schwamm, wurden 20 g Natriumnitrit in concentrirter Lösung allmählich zugefügt. Nach einigem Stehen liess man die filtrirte Flüssigkeit in eine siedende Lösung von 40 g Kupferchlorür in 360 ccm concentrirter Salzsäure langsam einfliessen, unter fortwährendem Schütteln. Jeder einfliessende Tropfen der Lösung des Diazoazobenzolchlorids erzeugte einen braunschwarzen Niederschlag und lebhafte Stickgasentwickelung. Nachdem noch einige Zeit im Sieden erhalten worden war, wurde die Flüssigkeit filtrirt. Auf dem Filter blieb eine grauschwarze Masse, welche zur Entfernung unveränderten Amidoazobenzols mit concentrirter Salzsäure und zur Beseitigung phenolartiger Körper hierauf mit verdünnter Natronlauge behandelt wurde.

Durch Ausziehen mit heissem Alkohol und Reinigung der Lösung von Farbstoffen und Schmieren durch mehrmaliges Behandeln mit Thierkohle erhielt man gelbbraune Blättchen von schönem Diamantglanz, welche sich als das gewünschte

Parachlorazobenzol $C_6H_5N = NC_6H_4Cl$

erwiesen.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{12}H_9N_2Cl$		Gefunden
C	66.51	66.39 pCt.
H	4.16	4.41 »
N	12.93	— »
Cl	16.40	16.56 »

Para-Monochlorazobenzol schmilzt bei 88—89° und sublimirt in braungelben Nadeln. Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem, auch leicht löslich in Aether und Benzol.

In concentrirter, warmer Salzsäure löst sich das Chlorazobenzol ein wenig mit gelblicher Farbe, nicht aber in verdünnten Säuren und in Alkalien. Rauchende Schwefelsäure führt es bei gelindem Erwärmen

in eine Monosulfosäure vom Schmelzpunkt 148° über, die schön krystallisirte Salze bildet. Rauchende Salpetersäure erzeugt einen bei 132.5° schmelzenden, in hellgelben Nädelchen krystallisirenden Nitrokörper.

Die Ausbeute an rein krystallisirtem Chlorazobenzol betrug 35 g, d. h. 38 pCt. der Theorie. Bei einem mit nur 20 g Amidoazobenzolchlorhydrat angestellten Versuch war die Ausbeute noch etwas besser.

Im Gegensatz zu der glatteren Reaction, welche nach Sandmeyer bei Anwendung von Anilin, Orthotoluidin, Phenylendiamin etc. stattfindet, ist das Verfahren bei der Gewinnung von Chlorazobenzol wohl deshalb weniger ausgiebig, weil salzsaures Amidoazobenzol weit schwerer löslich ist als jene Amine und desshalb mit viel verdünnterer Flüssigkeit gearbeitet werden muss, was wiederum die Zufügung eines grossen Salzsäureüberschusses nöthig macht, da anderenfalls das Kupferchlorür aus seiner salzsauren Lösung ausgeschieden wird und nicht zur Wirkung gelangt.

Was den Reactionsvorgang selbst betrifft, welcher bereits von Sandmeyer auf die Zwischenbildung einer organischen Kupferverbindung zurückgeführt wurde (Lellmann und Remy [Berl. Ber. XIX, 810] haben mittlerweile die Analyse des bei Anwendung von Diazonaphtalinbromid erhaltenen kupferhaltigen Niederschlages ausgeführt und die Formel $C_{10}H_7NNBr . Cu_2Br_2$ gefunden), so mag erwähnt werden, dass wir durch Mischen der Lösung des Diazoazobenzolchlorids mit einer auf —8° abgekühlten salzsauren Kupferchlorürlösung einen kupferhaltigen, braunen Niederschlag erhielten, ohne dass Stickstoffentwickelung zu beobachten war. Der Niederschlag wurde mit Salzsäure und Wasser ausgewaschen, bis kein Kupfer mehr in Lösung ging und dann über Schwefelsäure getrocknet. Hierbei trat schon eine Selbstzersetzung der erhaltenen Kupferverbindung ein, denn allmählich effloreseirten aus der dunklen Masse braungelbe Krystallnadeln von Monochlorazobenzol. Der Kupfergehalt der Masse, welche mit Wasser erhitzt starke Stickstoffentwickelung zeigte, wurde deshalb nur qualitativ constatirt.

Monochlor-para-hydrazobenzol.

Das erwähnte Chlorazobenzol wurde zur Ueberführung in den Hydrazokörper in Alkohol gelöst und in die Lösung Ammoniak und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die braune Flüssigkeit gab bei vorsichtigem Zusatz von so viel Wasser, dass die entstehende Trübung dauernd blieb, eine prachtvolle Krystallisation langer, weisser Krystallnadeln. Dieselben wurden mit Wasser ausgewaschen und zeigten den Schmelzpunkt 89—90°. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol oxydiren sie sich leicht unter Bräunung der Lösung und gehen an der Luft wieder in Chlorazobenzol über.

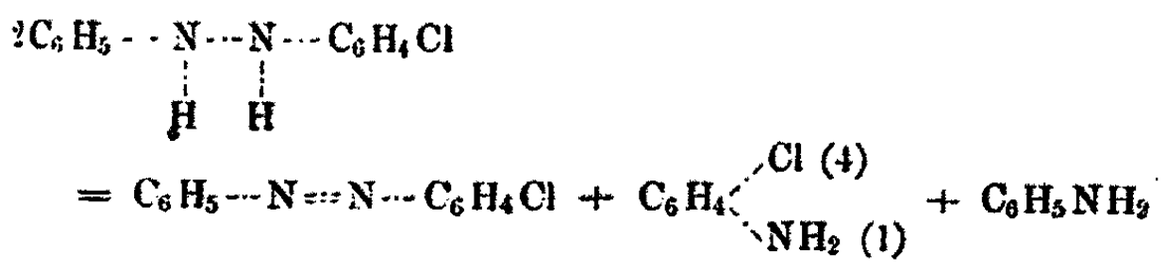
Das Monochlorhydrazobenzol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Beim Erhitzen mit Säuren geht es nicht durch Umlagerung in ein Chlordiamidodiphenyl über, sondern verhält sich gerade wie das Paradichlorhydrazobenzol.

3 g Monochlor-para-hydrazobenzol wurde mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Hierbei schied sich aus der röthlich werdenden Flüssigkeit eine geschmolzene Masse ab, welche nach dem Erkalten abfiltrirt und aus Alkohol krystallisirt wurde. Wie der Schmelzpunkt 88—89° und das sonstige Verhalten des Körpers bewies, bestand derselbe aus Monochlor-*p*-azobenzol, und zwar war die erhaltene Ausbeute gleich der Hälfte des Gewichtes des angewandten Hydrazokörpers.

Im Filtrat waren hiernach Anilin und Parachloranilin zu erwarten. Zur Trennung dieser beiden Basen wurde die Eigenschaft des Anilins, Zinksulfatlösung zu zerlegen, benutzt, da Parachloranilin aus dieser kein Zinkhydroxyd abscheidet. Die aus ihrer Salzlösung durch Natronlauge freigemachten Basen brachte man deshalb in eine Zinkvitriollösung, erwärmte unter Schütteln und zog dann die ungelöst gebliebene Base mit Aether aus. Sie krystallisirte aus dieser Lösung und erwies sich durch ihren Chlorgehalt und den Schmelzpunkt 70—71° als Parachloranilin. Die mit dem Zinksulfat in Lösung gegangene Base wurde ebenfalls nach Zusatz von Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt. Sie blieb flüssig und war nach der Reaction mit Chlorkalk Anilin. Hierdurch ist bewiesen, dass Monochlor-para-hydrazobenzol sich beim Erhitzen mit Säuren nicht in eine Amidodiphenylverbindung umlagert.

Auch in diesem Falle ist die Zerlegung des Paramonochlorhydrazobenzols in Chlorazobenzol, Parachloranilin und Anilin der Gleichung:



entsprechend eine glatte, da die Quantität des erhaltenen Parachlorazobenzols der Theorie entspricht.

Eine spätere Mittheilung wird über weitere Derivate des Monochlorazobenzols berichten, und wir beabsichtigen auch, die Untersuchung auf Chrysoidin und andere amidirte Azokörper auszudehnen.

Zürich, techn. chem. Laborat. des Polytechnikums.

349. Arthur Bornträger: Ueber eine von O. N. Witt kürzlich beschriebene Filtrirvorrichtung.

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach einem Referate in No. 17 der Chemikerzeitung von 1886 aus einem Artikel des Hrn. Otto N. Witt (Diese Berichte S. 918; leider liegt mir das betreffende Heft selbst nicht vor) benutzt man mit Vortheil zum Filtriren runde, siebartig durchlöcherte Glas- oder Porzellanplatten von 40 mm Durchmesser und 4—5 mm Dicke, deren Rand so abgeschrägt ist, dass dieselben sich genau einem »60-grädigen« Trichter anpassen, und welche mit 2 Scheiben Filtrirpapier von 42 resp. 46 mm Durchmesser belegt werden. Beim Ansaugen mit der Wasserluftpumpe legen sich die zuvor angefeuchteten Filter glatt an Trichter und Siebplatte an. Die Filtration geht mit Hülfe der Wasserluftpumpe sehr schnell von statten. Zu obigem Referate bemerke ich, dass ich schon seit Jahren der von Grosjean (*Journal of the Chemical Society* 1879, 35, S. 341 in seiner Abhandlung »Ueber die Bestimmung der Weinsäure in Hefen und geringwerthigen Weinsteinen, u. s. w.«) modificirten Casamajor'schen (*Chemical News* 32, S. 45) Vorschrift folgend, obige Vorrichtung anwende, vorwiegend zum Abfiltriren des bei der Methode Warington-Grosjean (siehe oben) aus einem gewogenen Hefe- oder Weinsteinquantum sich ergebenden unlöslichen Rückstandes sowie Kaliumbitartrats. Der einzige Unterschied besteht darin, dass ich für den erwähnten besonderen Fall Bleiplatten von 1.5—2.5 mm Dicke und 6.3—7 cm Durchmesser benutze. Handelt es sich darum, ein krystallisirtes Product von einer Lösung zu trennen, abzusaugen und zu waschen, so befestigt man zweckmässig das Rohr eines, obiges Filter in passenden Dimensionen enthaltenden Trichters in dem einen Halse einer Woulf'schen Flasche luftdicht mit einem Schlauchstücke, deren anderen Hals man an die Wasserluftpumpe anschliesst. Die Vorrichtung ist handlich und erlaubt das Sammeln und Waschen ziemlich beträchtlicher Niederschläge in kurzer Zeit und unter Anwendung von wenig Waschflüssigkeit.

350. A. Piutti: Ein neues Asparagin.

(Eingegangen am 15. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

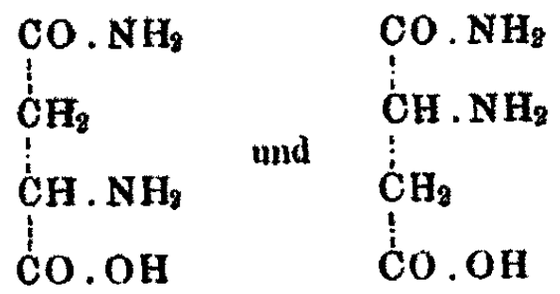
Das nunmehr seit 80 Jahren bekannte Asparagin ist in wässriger Lösung linksdrehend, und seine Krystalle sind linkshemiëdrisch. Rammelsberg hat in seiner krystallograph. Chemie (1855, pag. 361), wohl nach einer Zeichnung von Miller (1835) angenommen, dass auch rechtshemiëdrische Asparaginkrystalle vorkommen, und Pasteur ist in Folge seiner bekannten Arbeiten über Asparagin (1851) zu der Schlussfolgerung gelangt, dass ein in Lösung rechtsdrehendes Asparagin existiren und dessen Krystallform das Spiegelbild des gewöhnlichen Asparagins zeigen müsse. Thatsache ist aber, dass bis heute ein solches Asparagin nicht erhalten, oder wenigstens nicht als besondere Species erkannt worden ist. Es ist mir nun geglückt, ein solches Asparagin aus einer grösseren Menge von Rohmaterial abzuscheiden, wie es von Hrn. Galgano Parenti in Siena bei der Verarbeitung von Wickenkeimlingen erhalten wird.

Bei der betreffenden Darstellung wurden aus etwa 6500 kg Wickenkeimlingen 20 kg Rohasparagin erhalten. Wird dieses Rohasparagin umkrystallisirt, dann setzen die concentrirten Mutterlaugen nach einiger Zeit noch Krystalle ab, deren süsser Geschmack mir sogleich auffiel. Dieser Geschmack bleibt den Krystallen auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren und auch nachdem sie in Kupferverbindung übergeführt und aus dieser wieder abgeschieden worden waren. Im Uebrigen zeigen diese Krystalle völlig das Verhalten des Asparagins und auch genau dessen Elementarzusammensetzung. Die 20 kg Rohasparagin gaben aus den Mutterlaugen etwa 300 g süss schmeckende Krystalle. Durch weiteres Umkrystallisiren dieser 300 g und namentlich mittelst mechanischer Trennung erhielt ich linkshemiëdrische, geschmacklose Krystalle von gewöhnlichem Asparagin und intensiv süss schmeckende, rechtshemiëdrische Krystalle, welche ein neues, bisher unbekanntes Asparagin constituiren. Von Letzterem konnte ich meist mechanisch etwa 100 g rein absondern, und in den übrigen 200 g kann nur noch wenig von dieser neuen Species zurückgeblieben sein.

Nach Krystallmessungen, welche Prof. Grattarola auszuführen die Güte hatte, ist das neue Asparagin das vollkommene Spiegelbild des bereits lange bekannten, welchem es auch in gleicher Weise in den übrigen optischen Eigenschaften vollständig entspricht. Seine

wässrigen Lösungen sind rechtsdrehend, und bei gleicher Concentration entspricht sein Drehungsvermögen fast genau demjenigen des linksdrehenden, gewöhnlichen Asparagins. Das neue Asparagin ist in Wasser bei mittlerer Temperatur nur wenig löslicher als das altbekannte.

Die zunächst interessanteste Frage ist, ob die beiden Asparagine nur physikalisch isomer sind, oder ob auch eine chemische Isomerie vorliegt, etwa in dem Sinne der schon häufig discutirten beiden Formeln:



(Kolbe, Grimaux, Guareschi.)

Um dieser Frage näher zu treten, wurden, von beiden Asparaginen ausgehend, Reihen analoger Verbindungen dargestellt. Dieselben zeigen aber weder einen Unterschied in ihrem Krystallhabitus, noch in ihrem chemischen Verhalten. Constant zeigt sich aber, dass wenn die Verbindungen in wässriger Lösung optisch activ sind, die beiden Verbindungen stets dasselbe Drehungsvermögen, aber in entgegengesetztem Sinne zeigen. Die meisten dieser Verbindungen zersetzen sich bei höherer Temperatur entweder unter theilweiser Schmelzung, oder ohne zu schmelzen. Wo aber ein Schmelzpunkt beobachtet werden kann, ist er in beiden Reihen der gleiche.

In nachstehender Tabelle stelle ich die bis jetzt studirten Verbindungen übersichtlich zusammen und begnüge mich vorerst mit einigen wenigen Angaben bezüglich der Eigenschaften und der Darstellungsweise.

	Gewöhnliches Asparagin	Neues Asparagin	Darstellungsweise
$CO.NH_2$ / $C_2H_3.NH_2$ / CO_2H Asparagine	geschmacklos Linksdrehend [1] $(\alpha)_D = -5^0 43$	süss Rechtsdrehend $(\alpha)_D = +5^0 41$	
CO_2H / $C_2H_3.NH_2$ / CO_2H Asparaginsäuren	Rechtsdrehend schwach sauer schmeckend	Linksdrehend ebenso	Mittelst Salzsäure [2]
CO_2H / $C_2H_3.OH$ / CO_2H Aepfelsäuren	Linksdrehend schmilzt gegen 100°	Rechtsdrehend ebenso	Desamidation mit salpetriger Säure
$CO.NH_2$ / $C_2H_3.NH.CO.NH_2$ / CO_2H Uramidosuccinamide	Rechtsdrehend schmilzt bei 157°	Linksdrehend ebenso	Aus den Asparaginen mit Kaliumcyanat
CO_2H / $C_2H_3.NH.CO.NH$ / CO Urimidobernsteinsäuren	Linksdrehend	Rechtsdrehend	Aus den Vorhergehenden mit Salzsäure oder aus den Asparaginsäuren mit Kaliumcyanat
$CO.NH_2$ / $C_2H_3.NH.CO.NH$ / CO Urimidosuccinamide	inactiv	inactiv	Schmelzen der Asparagine mit Harnstoff
CO_2H / $C_2H_3.NH.CO.NH$ / CO Urimidobernsteinsäuren	inactiv	inactiv	Aus den Vorhergehenden mit Salzsäure oder aus den Asparaginsäuren mit Harnstoff

[1] A. Becker fand früher (diese Berichte XIV, 1030) $(\alpha)_D = -5^0 30$.

[2] Nach der früher von Hugo Schiff (diese Berichte XVII, 2929) angegebenen Methode.

Beide Asparagine in gleicher Weise bis oberhalb 200° erhitzt, verhalten sich gleich und liefern das gleiche Product (Polyfumarimid?). — Einige Stunden im Bronzedigestor mit 2 Mol. wässriger Salzsäure (D = 1.107) auf 170—180° erhitzt, geben beide Asparagine inactive Asparaginsäure von gleichem Verhalten. Bei höherer Temperatur oder bei längerem Erhitzen bildet sich auch Fumarsäure.

Die in dieser Weise dargestellte inactive Asparaginsäure ist, wie ich mich durch directen Vergleich überzeugt habe, identisch mit der von Dessaignes aus saurem äpfelsaurem Ammoniak bereiteten. Zu weiterer Bestätigung habe ich aus beiden Säuren die entsprechenden Phtalasparaginsäuren und Urimidobernsteinsäuren dargestellt und dieselben völlig gleich befunden.

Eine inactive Asparaginsäure wird aber auch erhalten, indem man die aus den beiden Asparaginen dargestellten rechts- und linksdrehenden Säuren zu gleichen Molekülen in wässriger Lösung mischt und die Lösung langsam krystallisiren lässt. Die so erhaltene inactive Säure unterscheidet sich schon durch den Habitus und die bessere Ausbildung der Krystalle von denjenigen der beiden activen Componenten. Die Säure behält auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren ihre Inactivität und ihre Individualität unverändert bei. Nach Prof. Grattarola zeigten die Krystalle dieser Säure keine Hemiëdrien, und wo Zwillingskrystalle vorliegen, sind beide Zwillinge in gleicher Weise holoëdrisch ausgebildet. Sie zeigen ausserdem grosse Aehnlichkeit mit den Krystallen der aus Asparagin mittelst Salzsäure bei höherer Temperatur dargestellten inactiven Säure. Spaltungsversuche sind bis jetzt mit den beiden inactiven Säuren noch nicht vorgenommen worden. Auch für die krystallographische Untersuchung der beiden activen Säuren sind bis jetzt keine gehörig ausgebildeten und genügend grossen Krystalle erhalten worden.

Während die beiden activen Asparaginsäuren sich zu inactiver Asparaginsäure (Asparacumsäure) vereinigen, habe ich ein solches Resultat mit den beiden Asparaginen nicht erzielen können. Gleiche Moleküle derselben, in wässriger Lösung gemischt, gaben natürlich eine inactive Lösung; aber bei langsamem Verdunsten scheiden sich die beiden Asparagine immer wieder getrennt ab. Es bilden sich hierbei zuweilen Zwillingskrystalle, aber jeder der Zwillinge behält dann seine individuelle hemiëdrische Ausbildung bei, und ein geschmackloser, linksdrehender Zwilling findet sich mit einem süssen, rechtsdrehenden Zwillingsbruder nur symmetrisch vereinigt.

Welches auch die Constitution der beiden Asparagine sei, so müssten sie zu chemisch gleich constituirten Asparaginsäuren führen. Will man nun annehmen, dass die beiden physikalisch verschiedenen Asparaginsäuren sich zu Asparacumsäure vereinigen können, eben weil sie chemisch gleich constituirt sind, dann würde man zur Folgerung

gelangen, dass diese Eigenschaft sich zu vereinigen bei den beiden Asparaginen mangelt, weil diese letzteren vielleicht chemisch verschiedene Constitution besitzen, verschieden im Sinne der bereits oben angegebenen beiden Formeln. Zu Gunsten einer solchen chemischen Verschiedenheit spricht noch ganz besonders der süsse Geschmack des Dextrasparagins, gegenüber dem insipiden des Lävasparagins. In allen Fällen, in welchen bis jetzt nur physikalisch verschiedene Verbindungen vorliegen, wie z. B. bei den Weinsäuren, den Aepfelsäuren, den Mandelsäuren und den beiden Asparaginsäuren selbst, ist eine solche Verschiedenheit des Geschmacks nicht beobachtet worden. Nur in einem einzigen Fall ist bei zwei früher für identisch gehaltenen Verbindungen eine ähnliche Verschiedenheit des Geschmack constatirt worden, nämlich bei dem geschmacklosen Leucin aus Valeraldehyd und dem süss schmeckenden Glykoleucin aus Bromcapronsäure (vergl. Thudichum Grundz. der anat. u. klin. Chemie Berlin 1886, p. 73 und 230—240). Aber gerade in diesem Falle müssen die beiden synthetischen Leucine mit Berücksichtigung ihrer Abstammung vom Isobutylformaldehyd und von (normaler) Gährungscapronsäure als chemisch verschieden constituirt betrachtet werden.

Monoäthylaspartat kann leicht erhalten werden, indem man eine weingeistige Lösung von salzsaurer Asparaginsäure mit Salzsäure sättigt und nach zwei Tagen zuerst die überschüssige Salzsäure durch einen Luftstrom und den Rest durch Digeriren mit Baryumcarbonat entfernt. Nach dem Vorgange Schaal's (Ann. Chem. Pharm. 157, 24) konnte ich diesen Aether mittelst Ammoniak wieder in gewöhnliches Asparagin überführen. Mit dem Aether der aus Asparagin durch Salzsäure bei 170—180° dargestellten inactiven Asparaginsäure ist mir diese Umwandlung nicht gelungen, obwohl an der Existenz eines inactiven Asparagins nicht gezweifelt werden kann.

Die beiden Asparagine sowie ihre Derivate werden jetzt von Prof. Grattarola krystallographisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung, sowie eingehendere Angaben über Darstellung und Verhalten dieser Verbindungen sollen später in der Gazzetta chimica ausführlicher mitgetheilt werden.

Florenz. Laboratorium von Prof. Hugo Schiff.

351. Th. Salzer: Ueber eine neue Bildungsweise der sogenannten Pentathionsäure.

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unterschweflige Säure zerfällt bekanntlich alsbald nach Abscheidung aus ihren Salzen in Schwefel und schweflige Säure; dass diese Zersetzung vollständig erfolgt, ist unter den gebotenen Vorsichtsmassregeln leicht mittels Jodlösung nachzuweisen, indem eine Natriumthiosulfatlösung nach ihrer Zerlegung die doppelte Menge Jod bindet als vorher. (Früher habe ich schon bemerkt, dass die Normallösung dieses Salzes deshalb scheinbar stärker werden kann: Verhandlungen der Naturforscher-Versammlung in Strassburg 1885.) Diese Zersetzungsweise kann dadurch, dass vorher eine sehr geringe Menge arsenigsaures Kalium zugefügt wird, mehr oder weniger vollständig verhindert werden. Giebt man z. B. zu 10 ccm Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung einen Tropfen Kaliumarsenitlösung, welche 1 pCt. Arsentrioxyd enthält, (also etwa 400 Mol. $Na_2S_2O_3$ auf 1 Mol. As_2O_3) und dann Salzsäure im Ueberschuss, so wird die Flüssigkeit nur schwach getrübt und riecht nicht nach schwefliger Säure, sondern schwach nach Schwefelwasserstoff; erst nach längerer Zeit fällt Schwefelarsen, mit wenig Schwefel gemischt, nieder. Die filtrirte Flüssigkeit verhält sich gegen Reagentien wie eine Auflösung von Pentathionsäure, welche etwas schweflige Säure enthält: sie wird durch Kalilauge getrübt, entfärbt nur noch sehr wenig Jodlösung und giebt mit Baryumnitrat Anfangs keinen Niederschlag; wird sie einige Zeit der Luft ausgesetzt, so büsst sie die Reaction auf Jod ein, wird aber dann durch Baryumnitrat sofort gefällt.

Die Streitfrage, ob Pentathionsäure eine eigene Oxydationsstufe des Schwefels oder ob sie nur eine Auflösung von Schwefel in Tetrathionsäure ist[1]), muss ich hierbei unberührt lassen, da mir ein näheres Eingehen auf den Gegenstand, wie Darstellung und Analyse der Salze nicht möglich ist; doch dürfte die auf angegebene Weise gewonnene Flüssigkeit zur Entscheidung der Frage geeigneter sein als jene, welche durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure erhalt wird. Die Umsetzung erfolgt hier offenbar nach der Gleichung:

$$5H_2S_2O_3 = 2H_2S_5O_6 + 3H_2O,$$

so dass also das Verhältniss vom Schwefel zu der event. gebildeten Tetrathionsäure stets gleich bleiben muss. Vermuthlich kann das Zerfallen eines kleinen Theils der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure durch Einhalten bestimmter Verhältnisse ganz vermieden werden; durch Anwendung grösserer Mengen arseniger Säure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 207, 213.

kommt man aber nicht zu diesem Ziel. Die Wirkung dieser Säure kann ja nicht wohl auf einer Entziehung der Elemente des Wassers beruhen, dürfte vielmehr durch die Bildung gewisser Zwischenproducte ($As_2O_3S_2$?) ihre Erklärung finden.

Worms, den 10. Juni 1886.

352. Th. Salzer: Ueber Ferrocyanammoniumcalcium.

(Eingegangen am 15. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die neutralen Lösungen der Ammonium- wie Calciumsalze werden bekanntlich durch Ferrocyankalium nicht gefällt, da sowohl Ferrocyanammonium wie Ferrocyancalcium löslich ist. Bei einer Untersuchung von Chlorammonium machte ich jedoch die Beobachtung, dass die concentrirte Lösung dieses Salzes durch Ferrocyankalium getrübt resp. krystallinisch gefällt wird, wenn es, wie häufig der Fall, durch Chlorcalcium verunreinigt ist. Je concentrirter die Chlorammoniumlösung, desto geringer kann die Calciummenge sein, welche auf diese Art nachweisbar ist. Der Niederschlag enthält ausser Cyan und Eisen noch Calcium und Ammonium, dürfte also wohl $Fe(NH_4)_2CaCy_6$ sein, wenn er constante Zusammensetzung hat.

Magnesium-, nicht aber Baryumsalze, verhalten sich in dieser Beziehung ähnlich den Calciumsalzen.

Worms, den 10. Juni 1886.

353. Martin Lange: Neue Synthese gemischter Azofarbstoffe aus aromatischen Diaminen.

(Eingegangen am 16. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat O. Wallach [1]) eine Methode zur Darstellung gemischter Azokörper aus aromatischen Diaminen gegeben. Derselbe ging dabei von der Monoacetylverbindung des Toluylenmetadiamins aus, diazotirte dieselbe, combinirte dann mit Phenol, entfernte durch Kochen mit Salzsäure die Acetylgruppe, diazotirte abermals und combinirte mit einem weiteren Molekül eines Phenols.

[1]) Diese Berichte XV, 2825.

Diese Methode von allgemeiner Anwendbarkeit ist von Nietzki [1]) zur Darstellung solcher gemischter Verbindungen aus dem Acetparaphenylendiamin benutzt worden. Man kann mittelst derselben Disazoverbindungen erhalten, welche zwei verschiedene Phenolreste oder einen Phenolrest und einen Rest eines Amins als Endglieder enthalten. Es gelingt jedoch nicht, auf diese Weise Diazoverbindungen herzustellen, welche die Reste zweier verschiedener aromatischer Amine als Endglieder enthalten. Ferner werden aber auch Amidoazoverbindungen bei längerem Erhitzen mit Salzsäure in andere Verbindungen übergeführt, und man erhält daher beim Zersetzen der Acetylverbindungen derselben mit Säuren nur wenig der gewünschten freien Amidoazoverbindung [2]).

Beim Studium der aus dem Tetrazodiphenyl entstehenden Azofarbstoffe beobachtete der Verfasser bereits vor einigen Monaten bei Anwendung von Sulfo- oder Carbonsäuren der aromatischen Amine oder Phenole zur Combination stets das Auftreten unlöslicher intermediärer Verbindungen, welche sich scheinbar ohne Weiteres bei längerem Stehen in die entsprechenden Farbstoffe umlagerten. Wurden die Bedingungen jedoch so gewählt, dass 1 Molekül der Tetrazoverbindung mit nur 1 Molekül der betreffenden Carbon- oder Sulfosäure bei Gegenwart von kohlensaurem Natron in Reaction trat, so zeigte es sich, dass alsdann keine Spur eines Farbstoffes gebildet wurde, sondern dass die neue Verbindung beständig war. Die Bildungsweise dieser Verbindung lässt sich sehr gut quantitativ verfolgen. Man stellt zu diesem Zweck eine verdünnte Nitritlösung von beliebigem Gehalte her und titrirt eine abgemessene Menge davon, welche zuvor so weit verdünnt wurde, dass bei starkem Ansäuern salpetrige Säure nicht entweichan konnte, beispielsweise mit einer Lösung von Natriumnaphtionat, bis ein Tropfen der Lösung Jodcadmiumstärkepapier nicht mehr bläut. — Diese Titrirmethode liefert ausserordentlich genau übereinstimmende Resultate, so dass sich dieselbe mit Rücksicht auf die Leichtigkeit, mit welcher man Natriumnaphtionat vollkommen rein erhalten kann, überhaupt zur Bestimmung von salpetriger Säure eignen dürfte. — Man kennt alsdann die Flüssigkeitsmengen der beiden Lösungen, welche je einem Molekül entsprechende Gewichtsmengen von naphtionsaurem Natron und Nitrit enthalten, da diese beiden Körper sich bei Gegenwart von Säuren nach der Gleichung

$$C_{10}H_6\begin{<}{NH_2}{SO_3Na} + NaNO_2 + 2HCl = C_{10}H_6\begin{<}{NN}{SO_3} + 2H_2O + 2NaCl$$

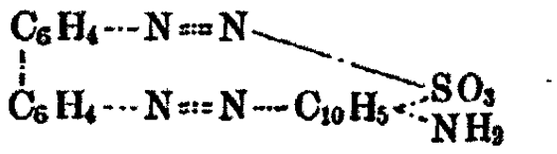
umsetzen. Bringt man nun in eine bestimmte Menge stark angesäuerter Nitritlösung einen Ueberschuss von Benzidinsulfat, lässt bis zum Ver-

[1]) Diese Berichte XVII, 343.

[2]) Wallach und Kölliker, diese Berichte XVII, 395.

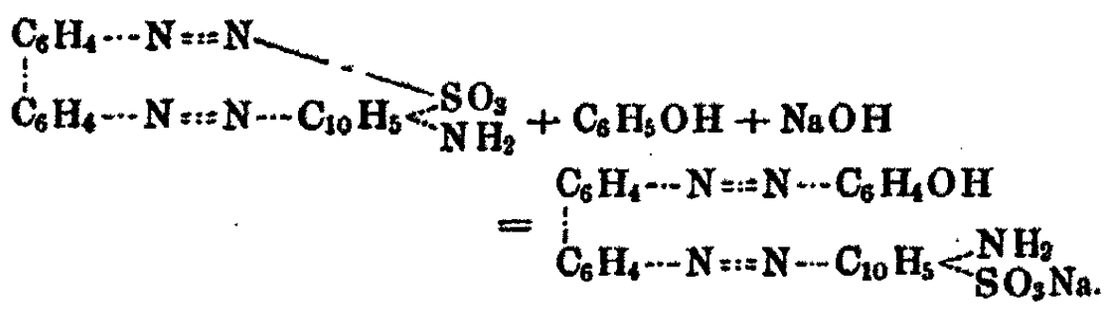
brauche der salpetrigen Säure stehen, filtrirt und giebt zu der Lösung des Tetrazodiphenyls, nachdem man vorher mit Soda versetzt hat, alsdann die Hälfte der der angewendeten Nitritlösung entsprechenden Menge Naphtionatlösung, so beginnt sofort die Abscheidung der unlöslichen Verbindung. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet, was man daran erkennt, dass der Ausläufer der Flüssigkeit auf Filtrirpapier mit einer alkalischen Lösung von α-Naphtol keine Violettbildung mehr zeigt. Ein Zeichen, dass alles Tetrazodiphenyl verschwunden ist.

Die experimentelle Ausführung dieser Untersuchung gab bei vielfacher Wiederholung stets dasselbe Resultat, auch konnte bei Anwendung eines Ueberschusses von Naphtionat und sofort erfolgender Filtration die nicht verbrauchte Naphtionsäure stets mit Nitritlösung zurücktitrirt werden. Somit ist es erwiesen, dass diese Verbindung durch Einwirkung von 1 Molekül Tetrazodiphenyl auf 1 Molekül Naphtionsäure entsteht. — Diese neu erkannte Verbindung, welche sich als das Anydrid einer Diazoazosulfosäure charakterisirt und der die Formel



zukommt, ist in Wasser nahezu unlöslich, wird auch von Ammoniak und Alkalicarbonaten nicht gelöst. Dieselbe verändert sich im feuchten Zustande bei Lichtabschluss nur sehr langsam. Beim Kochen mit Wasser geht sie unter Austritt der Diazogruppe in die entsprechende Hydroxylverbindung über, beim Kochen mit Alkohol wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt. Beide so entstehenden Körper sind ihrer Natur nach Farbstoffe, welche sich durch die Nüance deutlich unterscheiden. Vollkommen ausgewaschen verbrennt die Diazoverbindung ohne Rückstand.

Trägt man diese Diazoverbindung in eine alkalische Lösung eines Phenols, Amins oder einer Phenol- bezw. Aminsulfosäure ein, so bildet sich ein Disazofarbstoff fast momentan, indem die Diazogruppe in den Kern des Phenols oder Amins eingreift. Waren in der Lösung des Amins oder Phenols anstatt freien Alkalis Alkalicarbonate enthalten, so findet bei der Farbstoffbildung lebhafte Kohlensäureentwickelung statt, indem die Anhydridbindung gelöst wird und der gebildete Körper, der die Eigenschaften einer starken Säure hat, die Kohlensäure austreibt:



Eine Anzahl dieser Farbstoffe, welche Baumwolle direct anfärben, sind von grossem technischen Werte und stellt dieselben die Firma Ewer & Pick in Berlin bereits seit längerer Zeit fabrikatorisch her und hat die entsprechenden Patente angemeldet.

Ganz analog der Naphtionsäure verhalten sich die Carbonsäuren und Sulfosäuren der Phenole dem Tetrazodiphenyl gegenüber. Auch bei diesen tritt die Bildung eines solchen Diazoazosulfosäureanhydrides ein, welches befähigt ist, mit einem weiteren Molekül eines Phenols oder Amins Disazofarbstoffe zu bilden.

Gleichwie aus dem Tetrazodiphenyl können aus allen aromatischen Tetrazoverbindungen, in welchen die beiden Diazogruppen in der Parastellung zu einander, resp. zur Bindestelle der beiden Benzolkerne stehen, derartige Diazoazoanhydrosulfosäuren gebildet werden.

Ich behalte mir vor, später noch ausführlicher über diesen Gegenstand zu berichten.

Grünau, den 10. Juni 1886.

---

354. F. Urech: Zur Grundformel der chemischen Reactionsgeschwindigkeit. Ergänzung einer Berichtigung.[1])

(Eingegangen am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

M. Berthelot's Ableitung der Formel für den zeitlichen Verlauf partieller Umsetzung von reactionsäquivalenter Mischung zweier Ingredientien (z. B. zur Esterbildung)[2]) ist nicht allein im mathematischen Ansatz und seiner weiteren Entwickelung anders als diejenige in den später erschienenen Abhandlungen von Guldberg und Waage und van't Hoff, sondern auch in seinem Schlussergebniss. Berthelot führt den Grenzwerth der Umsetzung gleich Anfangs in die nur für Esterbildung nicht auch für den entgegengesetzten Vorgang aufgestellte Differentialgleichung ein, während letztere Forscher die Partialität der Reaction durch die Differenz der Differentialgleichungen der zwei in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reactionen ausdrücken.

In conformer Bezeichnungsweise (u = restirendes Ingredienz, u_0 = anfängliches Ingredienz, G = Grenzwerth, K, k', K = Geschwindig-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 346.

[2]) Ann. d. Chim. et d. Phys. (3) T. LXVI, p. 111.

keitsconstanten, t = Zeit) lautet die Integralformel bei Berthelot

$$1 = \left(\frac{k\,t}{G} + 1\right)\left(1 - \frac{u_o - u}{G}\right)$$

und diejenige der anderen Forscher:

$$1 = \frac{1}{2\,t}\left[\frac{1}{k\,u_o - (k' - k)\,(u_o - u)} \log nat \left(\frac{1}{(k' - k)\,(G - u_o + u)} + 1\right) - \right.$$

$$\left. \frac{1}{k\,u_o} \log nat \left(\frac{k\,2\,u_o}{(k' - k)\,G} + 1\right)\right].$$

Es ist letztere zwar nicht die complicirte Gleichung Guldberg und Waage's selbst, welche noch eine grosse Anzahl accessorischer Vorgänge in Rechnung ziehn, sondern sie betrifft nur die van't Hoff-sche Reaction zwischen Alkohol und Säure einerseits und zwischen dem entstandenen Ester und Wasser andererseits, und es sind hierbei sogar auch nur reactionsäquivalente Mengen in Ansatz gebracht, so dass für Alkohol und Säure gleiche Bezeichnung eingeführt werden kann, ganz so wie bei der Berthelot'schen Gleichung, dennoch unterscheidet sie sich von letzterer dadurch, dass sie eine logarithmische ist. Für gegenseitige Umsetzung zweier Ingredientien hat aber auch schon Wilhelmy in seiner Abhandlung »Ueber die Gesetze, nach welchen die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet« (Jahr 1852)[1]) eine Formel für den zeitlichen Verlauf aufzustellen versucht, allerdings in Hinsicht auf eine Reaction, welche, wie er auch gleich bemerkte, nicht seinen Praemissen entsprach, da bei der Inversion des Rohrzuckers die Säure unverbunden und in constanter Menge vorhanden bleibt; hingegen konnte das Wasser, welches mit dem Zucker in Reaction tritt, in der andern zweiten von ihm aufgestellten und zutreffenden Geschwindigkeitsformel $\log u_o - \log u = a\,t$ ausser Betracht fallen, da es seines grossen Ueberschusses wegen als Constante fungirt.

In dieser meiner »Ergänzung« will ich aber mehr in theoretischer Hinsicht auf die von Wilhelmy versuchsweise abgeleitete erstere Formel, statt betreffend die Anwendung derselben auf einen praktischen Specialfall aufmerksam machen. Das logarithmische Verfahren des Autors in der Entwicklung der Formel ist ein zwiefältiges und könnte einige Bedenken erregen; er integrirt eine nicht nach den Regeln der Differentialrechnung, sondern eine nach dem Bildungsgesetz für fallende geometrische Progression erhaltene Gleichung. Es lässt sich aber doch die durch weitere vereinfachende Vornahmen aus der Integrationsformel erhaltene Endgleichung mit der von Hood aufgestellten und von Warder an der Esterverseifung zutreffend befundenen Gleichung

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem. 81, pag. 413.

$1 = \frac{u_o}{u(1 + u_o k t)}$ sowie auch mit der Berthelot'schen für Esterbildung $1 = \frac{G}{u(1 + k t)}$ mutatis mutandis in Uebereinstimmung bringen, ausgenommen was bei Wilhelmy's Formel den Wegfall des Ausdruckes für die Zeitdauer betrifft, es ist dieser Wegfall jedenfalls unrichtig und möglicherweise durch ein zufälliges Versehen entstanden, da die Formel ohne einen Ausdruck für die Zeit, deren Beziehung zum successiven Umsetzungsbetrage sie darstellen soll, sinnlos wäre.[1]) Die Endgleichung Wilhelmy's ist $R = \frac{Z}{1 + \frac{M}{N}\frac{S}{Z}}$; da $R = u$, $Z = u_o$ und $\frac{M}{N}$ entsprechend k ist und für $\frac{S}{Z} = 1$ bei reactionsäquivalenter Mischung gesetzt werden kann, so lautet die Gleichung mit Ergänzung für die Zeit $u = \frac{u_o}{1 + k t}$ oder $1 = \frac{u_o - u}{u k t} = \frac{u_o}{u(1 - k t)}$ ganz übereinstimmend mit derjenigen Berthelot's, wenn u_o mit G = Grenzwerth zusammenfällt.

Aus dieser Darlegung geht hervor, dass die für eine Geschichtsschreibung über die neuere chemische Affinitätstheorie zu entscheidende Frage, wer der erste Autor der Reactionsgeschwindigkeitsformel für Umsatz von reactionsäquivalenter Mischung zweier Ingredientien sei und ob ihre erste Publication um ein ganzes Decennium früher oder später stattfand, ohne Einblick in ächte Manuscripte nicht gründlich entschieden werden kann. Festgestellt ist hingegen, dass Berthelot mit P. d. S. Gilles am frühesten eine Abhandlung publicirt hat, in welcher seine Formel durch Versuchswerthe einer zutreffenden Reaction gestützt ist.

Was nun den Unterschied zwischen Berthelot's nicht logarithmischer und den logarithmischen Formeln der anderen Forscher (Guldberg, Waage, van't Hoff) betrifft, so halte ich die logarithmischen

---

[1]) Man kann zwar mit Ausschluss der Zeit, als keiner Kraft, das Verhältniss zwischen Umsetzungsbetrag und je vorhandener chemisch wirksamer Ingredienzmasse als einem durch eine einfache mathematische Formel ausdrückbaren Gesetz unterworfen darstellen, allein dann fällt die Vergleichung verschiedener Reactionen in Bezug auf ihre Geschwindigkeit und damit Zusammenhängendem weg, wenn man nicht an Stelle der Zeiträume Raummasse einführt, d. h. statt eines künstlichen Uhrwerks sich zu bedienen, gleichgrosse Strecken oder Flächen, welche von nach beharrenden Gesetzen sich bewegenden natürlichen Körpern durchlaufen oder beschrieben werden, für den Reactionsverlauf als Marken benutzt, was nur bei der Intention, Causalzusammenhänge zwischen beiden Vorgängen aufzufinden, einen Vorzug haben könnte.

für die richtigeren, indem ich der Ansicht bin, dass alle chemischen Vorgänge, mögen sie als uni- oder multimolekulare bezeichnet werden, ihrem dynamischen Wesen nach in einer Wechselwirkung zwischen immer je nur zwei Bestandtheilen auf 1 Mal bestehen. Die beiden Bestandtheile brauchen nicht immer nur zwei gleichartige oder verschiedene Moleküle, sondern können auch zwei Radicale in einem Molekül sein; und weiters halte ich dafür, dass die Integralformel für den zeitlichen Verlauf des Umsatzes nur in exponentiellen (logarithmischen) Grössen ihren richtigen Ausdruck findet. Sogenannte multimolekulare Reactionen bestehen aus Aufeinanderfolgen der blos dualistischen Vorgänge und lassen sich in Superpositionsgleichungen zusammenfassen. Es giebt nun die Differentialgleichung $\frac{d\bar{u}}{dt} = k\,u^2$, die für reactionsäquivalente Mischung zweier Ingredientien aufgestellt wurde, bei der Integration eine nicht logarithmische Gleichung, nämlich die auch weiter oben angeführte $kt = \frac{u_o - u}{u_o\,u}$, und die bezüglichen Versuchswerthe lassen sich wie z. B. Warder an der Esterverseifung gezeigt hat, mit ihr in Uebereinstimmung bringen, vom theoretischen Gesichtspunkte aus ist aber diese Differentialgleichung nicht genau, denn selbst reactionsäquivalente Mengen stellen doch zwei dynamisch verschiedene Werthe dar, statt u^2 ist $u\,.\,v$ zu setzen, was denn auch bei der Integration eine logarithmische Gleichung $kt(v_o - u_o) = \log nat\left(\frac{u_o}{u} \cdot \frac{v}{v_o}\right)$ ergiebt. (Selbstverständlich habe ich das hierbei von den Autoren angewandte Integrationsverfahren für unanfechtbar betrachtet.) Die Gleichung $\frac{d\bar{u}}{dt} = k\,u^2$ besagt im Grunde, dass zwei qualitativ und quantitativ gleiche Stoffe, z. B. Schwefelsäure mit gleich concentrirter Schwefelsäure, zusammengebracht sind, hierbei entsteht aber nichts Neues, und dem entsprechend ergiebt auch diese oder die weiter unten aufgestellte allgemeinere logarithmische Integralgleichung Null als Durchgangspunkt, wenn man u_o und u statt v_o und v einführt.

Von verschiedenen Forschern für totale einfache Reactionen zweier Ingredientien aufgestellte Grundgleichungen beziehen sich auf 3 Fälle: 1) reactionsäquivalente Mischung, 2) geringer Ueberschuss des einen Ingredienzes, 3) grosser Ueberschuss desselben; folgendes sind die zusammengehörenden Differential- und Integralgleichungen:

$$1)\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k\,u^2 \qquad kt = \frac{u_o - u}{u_o\,.\,u} = \frac{\bar{u}}{u_o\,.\,u},$$

$$2)\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k\,u\,.\,v \qquad Kt = \log nat\left(\frac{u_o}{u}\,.\,\frac{v}{v_o}\right),$$

$$3)\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k\,u \qquad kt = \log nat\left(\frac{u_o}{u}\right).$$

Wie ersichtlich, stehen sie ohne Vermittelung zu einander, obschon doch von einem grossen Ueberschuss des einen Ingredienzes eine continuirliche Abnahme bis zu reactionsäquivalenter Mischung, und hierauf mit weiterer Abnahme relative stetige Zunahme des anderen Ingredienzes stattfindet, aus letzterem Grunde erscheinen daher Integralformeln von so total verschiedener Beschaffenheit, wie die erste gegenüber den beiden andern, als nicht naturgemäss. Dass Differentialgleichung (1) ungenau ist, habe ich bereits oben dargelegt, und dass auch Differentialformel (3) nur eine verkrüppelte Gleichung ist, liegt auf der Hand, da sie nur 1 Ingredienz enthält, obschon sie doch für Umsatz zweier aufgestellt worden ist, es muss deshalb auch die Integralformel nur eine Halbheit sein, und es wäre somit eine Vergleichung der Geschwindigkeitsconstante k aller 3 Fälle ganz unberechtigt, nur die Gleichung (2) ist genau, und es sind daher die beiden andern in ihr entsprechende Formen zu bringen; ich habe dies in folgender Weise gethan:

$$\text{I.}\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k\,u\,.\,(u^1 + \Delta u^1) \qquad K\,t = \log\text{nat}\left(\frac{u_o}{u}\cdot\frac{u^1 + \Delta u^1}{u^1_o + \Delta u^1}\right),$$

$$\text{II.}\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k\,u\,.\,v \qquad K\,t = \log\text{nat}\left(\frac{u_o}{u}\cdot\frac{v}{v_o}\right),$$

$$\text{III.}\quad \frac{d\bar{u}}{dt} = k\,u\,.\,\infty\,u^1 \qquad K\,t = \log\text{nat}\left(\frac{u_o}{u}\cdot\frac{u + \infty\,u^1}{u_o + \infty\,u^1}\right).$$

Es bezeichnet ∞ einen enormen, Δ einen minimalen Ueberschuss, v bezeichnet ein Ingredienz sowohl von anderer Art als u, als auch in nicht reactionsäquivalentem Verhältniss damit angewendet. u^1 bezeichnet eine mit u reactionsäquivalente Menge Ingredienz wenn nicht ungleicher Art, so doch von etwas abweichendem dynamischen Charakter, es kann in letzterem Sinne schon ein minimer überreactionsäquivalenter Betrag wirken, weshalb ich in Gleichung (1) dem u^1 noch den Differenzwerth Δu^1 beigefügt habe. Man wird in praxi überhaupt fast nie die Bedingungen so herstellen können, dass während des ganzen Verlaufs der Reaction vollkommen reactionsäquivalentes Verhältniss vorhanden bleibt. Also auch für reactionsäquivalente Mischungen kann man immer einen minimalen Ueberschuss des einen Ingredienzes in praxi voraussetzen, und daher Gleichung I statt Gleichung (1) anwenden. Ich habe auch, indem ich die Versuchswerthe Warder's [1]) für Esterverseifung statt nach Gleichung (1), wie er, nach Gleichung I. berechnete, eine ebenso gute, sogar noch bessere Uebereinstimmung der k unter sich gefunden [2]), indem ich das eine In-

[1]) Diese Berichte XIV, 1361.

[2])

Zeit:	5′	15′	25′	35′	55′	120′
Nach (1) . .	5.625	5.37	5.405	5.27	5.385	5.645
» I . . .	2.41	2.29	2.296	2.20	2.253	2.277

gredienz um $\frac{1}{100}$ des Aequivalentes im Ueberschusse in die Gleichung einsetzte.

Was die Abänderung der Gleichung (3) in Gleichung III betrifft, so ist leicht ersichtlich, dass weil der zweite Quotient $\frac{u + \infty u^1}{u_o + \infty u^1}$ sich um so mehr dem Werthe von Eins nähert, je grösser ∞u^1 gegenüber u und u_o ist, das numerische Resultat mit dem nach Gleichung (1) zusammenstimmen wird, in praxi wird Gleichung (1) statt Gleichung III stets Verwendung haben.

Die 3 Formeln I, II und III lassen sich in einen gemeinsamen Ausdruck zusammenfassen, etwa

$$\text{IV.} \quad \frac{d\,\tilde{u}}{d\,t} = k\,u \,.\int_0^{\infty} d\,u^1 \qquad K\,t = \log nat \left[\frac{u_o}{u}\left(\frac{u' + \sum_0^{\infty} \Delta\, u'}{u_o' + \sum_0^{\infty} \Delta\, u'}\right)\right]$$

Dies stellt die einzige und Grundformel für alle nicht inversiblen Reactionen dar. Für inversible (partielle) Reactionen ist oben eine Gleichung für einfache Verhältnisse (reactionsäquivalente Mischung zweier Ingredienzen ohne vorangehenden Zusatz von Reactionsproducten) angeführt, man findet sie in Lehrbüchern in folgender durch Vernachlässigung eines kleinen Werthes ermöglichten Zusammenfassung

$$k\,t = \frac{1}{2\,u_o} \log nat \left\{\frac{g}{g - (u_o - u)} \,.\, \frac{[g + (\tilde{u}_o - u)](k^1 - k) + 2\,k\,u_o}{g\,(k^1 - k) + 2\,k\,u_o}\right\}.$$

Als logarithmische Gleichung und auch ihrer Gliederung und ihrem Inhalt nach zeigt sie grosse Aehnlichkeit mit den eben unter sich in Uebereinstimmung gebrachten Formeln für totale Reaction (Gl. IV).

Die für sogenannte multimolekulare Reactionen aufgestellten Differential-Gleichungen, deren Integration keine logarithmischen Formeln giebt:

$$\frac{d\,\tilde{u}}{d\,t} = k\,u^2 \text{ integrirt } k\,t = \frac{1}{u} - \text{const.}$$

$$\text{und } \frac{d\,\tilde{u}}{d\,t} = k\,u^n \text{ integrirt } k\,t = \frac{1}{u^{n-1}} - \text{const.},$$

halte ich nicht für zutreffend, und es sind auch die Versuchswerthe vorausgesetzter multimolekularer Reactionen nicht übereinstimmend damit gefunden worden, sondern nur mit der logarithmischen Formel IV. Sollte es wirklich multimolekulare Reactionen in der Bedeutung, dass auf 1 Mal mehr als 2 Bestandtheile auf einander reagiren, geben, so werden auch für diese logarithmische Integralgleichungen gültig sein, die sich aus Differentialgleichungen wie z. B. $\frac{d\,\tilde{u}}{d\,t} = k\,u \,.\, v \,.\, w \ldots$ aber nicht $\frac{d\,\tilde{u}}{d\,t} = k\,u \,.\, u \,.\, u \,. = k\,u^3$ selbst nicht für Reactionen gleichartiger Moleküle erhalten lassen, denn letztere Differentialformel liefert keine

logarithmische Integralgleichung, und nur solche sind in vorliegendem Falle erfahrungsgemäss, die Differenzirung derselben kann zur Kenntniss von Differentialgesetzen einer den Hauptentscheid gebenden Kraft oder Ursachegesetzes führen. (Bei Differenzirung complicirterer Integralgleichungen wird es indessen meist problematisch bleiben oder willkürlich sein, wie viel Constanten auszuscheiden sind.)

Nach einer Schablone apriori aufgestellte Differentialformeln wie z. B. $\frac{d\bar{u}}{dt} = k u^3$ eine solche ist, werden keine mit den Versuchswerthen stimmende Integralformeln geben, denn jedes der 3 bzw. n der nach chemischen Begriffen qualitativ und quantitativ gleichen Moleküle u der n-molekularen Reaction einer einzigen chemischen Verbindung wird mit verschiedenem dynamischen Betrag in Reaction treten, den man analog den dualistischen Reactionen als erste Potenz verschiedener Bases in der Differentialformel ausdrückt, nämlich $\frac{d\bar{u}}{dt} = k u . u' . u''$. Dafür, dass der dynamische Charakter durch von Eins verschiedene Exponenten ein und derselben Basis seinen Ausdruck in der Differentialformel also in $\frac{d\bar{u}}{dt} = k u^x u^y u^z = k (u_0 - \bar{u})^{x+y+z}$ fände, liegen bis jetzt keine Anhaltspunkte vor. Diese Differential- bzw. ihre Integralformel betrifft nicht solche Vorgänge, für welche Hr. Prof. Landolt eine Exponentialintegralformel aus seinen Versuchswerthen abgeleitet und im vorhergehenden Heft dieser Berichte mitgetheilt hat, doch scheinen sie mir nicht ohne alle Analogie zu einander zu sein.

Tübingen, im Juni 1886.

---

355. Victor Meyer und F. Münchmeyer: Zur Kenntniss der Lactone.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Die leichte Bildung der Acetoxime und Aldoxime ist bekanntlich von dem Einen von uns verwerthet worden, um das Hydroxylamin als Reagens zur Nachweisung der Acetone und Aldehyde einzuführen. Eine grössere Reihe von Untersuchungen, die zu diesem Zwecke angestellt wurde, lehrte einerseits, dass allgemein die Acetone und Aldehyde sich mit Hydroxylamin verbinden, dass aber dem gegenüber die Substanzen, welche den Sauerstoff in anderer Bindungsform enthalten, so namentlich die Körper vom Typus des Aethylen-

oxyds und der Lactone, von Hydroxylamin nicht angegriffen werden.

Bald nach der Einführung des Hydroxylamins hat Emil Fischer, gestützt auf seine schönen Untersuchungen über die Hydrazine, das Phenylhydrazin als Reagens zu dem gleichen Zwecke vorgeschlagen, und allgemein benutzt man jetzt diese Base neben dem Hydroxylamin zur Erkennung der Aldehyde und Ketone. Man scheint dabei stillschweigend die Annahme zu machen, dass die Regeln, welche auf Grund umfangreicher Versuchsreihen für die Wirkungsweise des Hydroxylamins abgeleitet worden sind, auch für diejenige des Phenylhydrazins gelten, während doch ein experimenteller Beweis hierfür insofern nicht vorhanden ist, als nur die positive Seite der Frage, d. h. die Reactionsfähigkeit der Acetone und Aldehyde, geprüft worden ist, systematische Versuche aber, ob andere Sauerstoffverbindungen sich indifferent verhalten, nicht angestellt worden sind.

Wir haben nun gefunden, dass gewisse Lactone sich mit derselben Leichtigkeit, wie Aldehyde und Acetone mit Phenylhydrazin verbinden. Erwärmt man z. B. Phtalid einige Stunden mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbade — wir verwandten direct die freie, käufliche Base —, so resultirt ein in Aether sehr schwer löslicher Körper, der durch Fällen und Auswaschen mit Aether und einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol leicht rein erhalten wird. Er bildet silberglänzende Nädelchen, schmilzt bei 175° und hat die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}ON_2$, so dass seine Entstehung der folgenden Formel entspricht:

$$\underset{\text{(Phtalid)}}{C_8H_6O_2} + \underset{\text{(Phenylhydrazin)}}{C_6H_5N_2H_3} = H_2O + \underset{\text{(neue Verbindung)}}{C_{14}H_{12}ON_2}$$

Dagegen verbindet sich das Phtalid, wie Lach und der Eine von uns nachgewiesen, nicht mit freiem oder salzsaurem Hydroxylamin.

Wir beabsichtigen selbstredend, das Verhalten anderer Lactone in ähnlicher Weise zu untersuchen; die einfachen Lactone der Fettreihe (γ-Valerolacton und γ-Isocaprolacton geben unter den angegebenen Bedingungen keine ätherunlöslichen Körper. Weiter denken wir die Frage zu prüfen, wie andere Klassen von Sauerstoffverbindungen sich gegen Phenylhydrazin verhalten. Aber auch die Annahme, dass das Phenylhydrazin sich in ebenso allgemeiner Weise mit Ketonen verbindet wie das Hydroxylamin, scheint uns noch nicht hinlänglich experimentell begründet zu sein. So weiss man z. B., dass das Anthrachinon mit Hydroxylamin ein Monoxim giebt, während, unseres Wissens wenigstens, eine Verbindung desselben mit Phenylhydrazin noch nicht erhalten worden ist. Aber selbst wenn man hiervon absieht, glauben wir es schon heut für wahrscheinlich halten zu müssen, dass man in der

Identificirung der Wirkungen des Hydroxylamins mit denen des Phenylhydrazins zu weit gegangen ist, und dass man — um vor der Hand bei den Klassen der Aldehyde, der Acetone und der Lactone stehen zu bleiben — die Thatsache, dass ein aromatisches Bioxyd sich mit Phenylhydrazin verbindet, als genügenden Beweis für seine Aldehyd- oder Ketonnatur nicht mehr wird ansehen dürfen, da es nach diesem Verhalten ebenso gut zu den aromatischen Lactonen gehören könnte. Erst durch die Prüfung seines Verhaltens gegen Hydroxylamin wird die Frage, ob Keton oder Aldehyd einerseits, oder Lacton andererseits, entschieden werden.

Wir hoffen, über die Fragen, die hierdurch angeregt worden sind, bald weiteres mittheilen zu können.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

356. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung des Alloxans auf Pyrrol.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) beschrieb der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Pietro Magnaghi vor einiger Zeit eine neue Verbindung, die durch Einwirkung des Alloxans in wässriger Lösung auf Pyrrol erhalten worden war. — Wir sind heute im Stande, eine genauere Beschreibung der zum Zweck der Constitutionsermittelung dieses Körpers angestellten Versuche zu geben. — Giebt man zu einer nicht zu verdünnten wässrigen Lösung von Alloxan einige Tropfen Pyrrol, so löst sich dasselbe in der Flüssigkeit auf, und nach einiger Zeit färbt sich die Lösung zunächst grün, dann dunkelblauviolet. Gleichzeitig, hauptsächlich beim Abkühlen, scheidet sich eine in seidenglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz ab, die den ganzen Inhalt des Gefässes in eine halbfeste Masse verwandelt. Der so erhaltene Körper besitzt eine blaugraue, ihm jedoch nicht eigne Farbe; seine Reinigung gelingt nur äusserst schwierig. — Nach einer Reihe von Versuchen, die wir angestellt haben in der Absicht, die Bildung des Farbstoffs zu umgehen und den neuen Körper farblos zu erhalten, fanden wir, dass völlig reines und vor Allem säurefreies Alloxan mit

[1]) Diese Berichte XIX, 106.

Pyrrol ein völlig farbloses, krystallinisches Product liefert, während die Gegenwart von Spuren von Säure, vorzüglich Mineralsäuren, genügt, um in Folge einer secundären Reaction den Farbstoff zu erhalten, der dem Hauptreactionsproduct hartnäckig und vollständig in der Art anhaftet, dass das Filtrat fast ganz farblos erscheint. Wir haben ferner gefunden, dass man, um die neue Verbindung völlig farblos zu erhalten, auch gewöhnliches Alloxan anwenden kann, wenn man demselben nur vor der Zugabe des Pyrrols einige Tropfen einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron zufügt. — 5 g Pyrrol wurden so jedesmal mit einer 1 Molekül zu 1 Molekül entsprechenden Krystallwasser haltenden Alloxan-Menge behandelt. Das Alloxan wurde in 100 ccm warmen Wassers gelöst, mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron versetzt und dann 5 g Pyrrol zugegeben. Das Pyrrol löst sich leicht. Die Flüssigkeit bleibt farblos oder nimmt eine leichte rosa Färbung an. Beim Abkühlen fallen völlig weisse Blättchen heraus, die nach dem Filtriren, kurzem Waschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure schon völlig analysenrein sind. Die Analyse führte zur Formel: $C_8H_7N_3O_4$, welche die Summe eines Moleküls Alloxan und eines Moleküls Pyrrol darstellt.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_7N_3O_4$
C	46.18	—	45.93 pCt.
H	3.82	—	3.35 »
N	—	20.54	20.10 »

Der neue Körper ist unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther. Beim Erhitzen schmilzt er nicht, sondern zersetzt sich unter Hinterlassung eines schwer verbrennlichen Kohlerückstandes. In Aethyl- wie Methylalkohol, auch in warmem, ist er nur wenig löslich, leichter hingegen löst er sich in heissem Wasser oder in verdünntem Alkohol. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in farblosen Blättchen ab; aus der verdünnten alkoholischen Lösung in Form von kleinen Nadeln. Der Einwirkung des siedenden Wassers widersteht der Körper jedoch auf die Dauer nicht. Die Zersetzung tritt um so schneller ein, je weniger rein der Körper ist. Erhitzt man ihn mit viel Wasser (z. B. 1 g mit 50 ccm Wasser) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen, so färbt sich die Anfangs farblose Lösung violet, wird beim weiteren Kochen immer dunkler, schliesslich schmutzigviolet bis fast ganz schwarz, unter Abscheidung eines ebenso gefärbten, amorphen Körpers. Während des Kochens bemerkt man dabei im Kühlrohr einige ölige Tropfen, die sich leicht als regenerirtes Pyrrol zu erkennen geben. Erhitzt man den Körper mit verdünnten Säuren, so tritt die Bildung des violeten Farbstoffes ungleich rascher ein.

Pyrrolalloxan, wie wir den neuen Körper nennen wollen, giebt leicht eine Silberverbindung ($C_8H_5N_3O_4Ag_2$) beim Behandeln seiner Lösung in verdünntem wässrigem Ammoniak mit der nöthigen Menge salpetersauren Silbers. Es bildet sich sofort ein weisser Niederschlag, der nach dem Filtriren und Waschen, über Schwefelsäure im Vacuo bis zum constanten Gewicht getrocknet wird. Beim Stehen am Licht färbt sich die Verbindung rasch gelbbraun, beim Erhitzen zersetzt sie sich mit leichter Verpuffung. Die Silberbestimmung musste daher mit Salpetersäure im Rohr ausgeführt werden. Wie die Analyse ergab, enthält die Verbindung 2 Atome Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_5Ag_2N_3O_4$
Ag	50.97	51.06 pCt.

Auch das Methylpyrrol ($C_4H_4NCH_3$) verbindet sich leicht mit Alloxan, woraus man schliessen kann, dass bei der Bildung des Pyrrolalloxans der Iminwasserstoff des Pyrrols nicht ins Spiel kommt. Das Methylpyrrolalloxan erhält man in Gestalt einer weissen, krystallinischen Fällung, wenn man zu einer wässrigen Alloxanlösung Methylpyrrol hinzugiebt. 5 g Methylpyrrol werden in eine warme, wässrige Lösung von reinstem Alloxan, entsprechend 1 Molekül zu 1 Molekül eingetragen. Das Methylpyrrol löst sich, wenn gleich schwieriger als das Pyrrol, unter leichter Gelbfärbung in der wässrigen Flüssigkeit. Kühlt man jetzt ab, so scheiden sich völlig weisse Blättchen ab, die aufs Filter gebracht, gewaschen und getrocknet werden. 5 g Methylpyrrol gaben so 11.6 g der neuen Verbindung. Die Analyse führte, wie zu erwarten stand, zur Formel:

$$C_9H_9N_3O_4 = C_8H_6N_3O_4 . CH_3.$$

	Gefunden		Ber. für $C_9H_9N_3O_4$
C	48.26	—	48.43 pCt.
H	4.28	—	4.04 »
N	—	18.98	18.83 »

Das Methylpyrrolalloxan ist wenig löslich in kaltem Wasser, ebenso in Alkohol, auch in warmem; aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in Krystallen ab, die meistentheils gefärbt sind. In heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht. Die Lösung besitzt saure Reaction und lässt beim Abkühlen die darin enthaltene Menge in weissen Blättchen fallen. Kocht man das Methylpyrrolalloxan längere Zeit mit Wasser, so zersetzt es sich theilweise gerade wie das Pyrrolalloxan. Die Lösung wird grün, schliesslich gelbbraun, dabei bemerkt man eine kleine Menge freien Methylpyrrols. Kühlt man die Flüssigkeit jetzt ab, so scheidet sich der unverändert gebliebene Antheil der Substanz in stark gefärbten Krystallen ab.

Einwirkung von Kalihydrat auf Pyrrolalloxan.

Pyrrolalloxan löst sich leicht unter starker Ammoniakentwickelung in der Kälte in Kalihydrat, beim Erwärmen nimmt diese Entwickelung noch zu. Die Flüssigkeit, die im Anfang mehr oder weniger stark gelbbraun gefärbt ist, nimmt beim Kochen eine rothbraune Färbung an. Wir haben deshalb in der Folge ganz und gar die Erwärmung vermieden und nur das Product, das man bei Einwirkung von Kalihydrat auf Pyrrolalloxan in der Kälte erhält, näher untersucht. Säuert man die alkalische Flüssigkeit an, so entwickelt sich Kohlensäure, die Lösung färbt sich roth oder gelbbraun, und beim Abkühlen scheiden sich nach einiger Zeit in der Regel gefärbte Blättchen einer neuen, sauer reagirenden Verbindung ab. Das Studium dieser neuen Substanz wird indessen durch seine geringe Beständigkeit sehr erschwert. Nach vielfachen Versuchen gelang es uns, in der nachstehenden Weise den Körper im Zustande völliger Reinheit zu erhalten.

Zu 50 ccm einer 50proc. Lösung von Kalihydrat werden 10 g Pyrrolalloxan gegeben. Die Flüssigkeit erwärmt sich und nimmt unter reichlicher Ammonentwickelung eine leicht gelbe Farbe an. Man verdünnt mit 200—300 ccm Wasser, giebt Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und kühlt unter beständigem Schütteln die Flüssigkeit ab, die sich rasch rothbraun färbt. Unter Entwickelung von Kohlensäure scheiden sich nach einiger Zeit Blättchen ab, die aufs Filter gebracht, mit Wasser zur Entfernung der Essigsäure gewaschen und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet werden. Das Filtrat, das noch bemerkenswerthe Mengen desselben Körpers gelöst enthält, wird wiederholt mit Aether behandelt.

Der nach Abdunsten des Aethers bleibende krystallinische Rückstand wird auf's Filter gebracht, mit Wasser ausgewaschen und wie oben behandelt. In dieser Weise erhält man aus 20 g Pyrrolalloxan bis zu 12 g des neuen mehr oder weniger intensiv roth gefärbten Rohproducts. Behufs Reinigung löst man es in wasserfreiem Essigäther und schüttelt die leicht erwärmte Lösung mit Thierkohle. Auf diese Weise erzielt man leicht eine Entfärbung der Flüssigkeit. Das leicht gelb gefärbte Filtrat wird sodann mit Petroleumäther versetzt. Man erhält so eine fast weisse, voluminöse Fällung, die auf's Filter gebracht, abgesaugt und zum Zweck der Analyse noch einige Male aus warmem Essigäther krystallisirt wird. Beim Abkühlen fallen weisse Blättchen heraus, die bei der Analyse mit der Formel: »$C_7H_6N_2O_3$« übereinstimmende Zahlen gaben:

	Gefunden			Berechnet für $C_7H_6N_2O_3$
C	50.12	50.29	—	50.60 pCt.
H	3.75	3.76	—	3.61 »
N	—	—	17.17	16.87 »

Die so erhaltene Verbindung ist leicht löslich in warmen Alkohol, in Wasser und in Essigäther, weniger löslich in Aether und fast unlöslich in Benzol und Petroleumäther. Kocht man sie längere Zeit mit Wasser, so zersetzt sie sich; die Anfangs farblose Lösung färbt sich gelb, schliesslich roth; kühlt man bei diesem Punkt ab, so erhält man statt der farblosen Blättchen der ursprünglichen Substanz eine amorphe, lebhaft scharlach-roth gefärbte Masse, die nach längerer Zeit nach Braun umschlägt. Die aus dem Pyrrolalloxan durch Einwirkung von Kalihydrat erhaltene Substanz schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Hinterlassung von Kohle. Sie hat deutlich saure Reaction und löst sich leicht in den Hydraten und Carbonaten der Alkalien. Aus diesen Lösungen fällt sie auf Zusatz einer Säure wieder in Form von weissen Blättchen heraus. Die Fällung nimmt jedoch sehr bald hauptsächlich bei Anwendung von Salzsäure eine röthliche Färbung an. Die Silberverbindung ($C_7H_5AgN_2O_3$) erhält man bei Behandlung einer Lösung des neuen Körpers in verdünntem Ammoniak mit der gerade nöthigen Menge von salpetersaurem Silber. Es bildet sich eine weisse Fällung, die auf's Filter gebracht, gewaschen und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet wird.

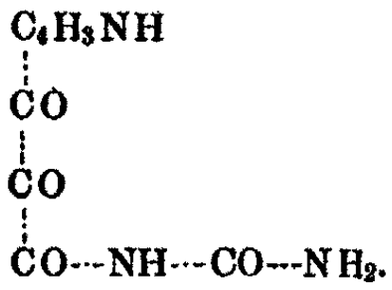
		Gefunden		Ber. f. $C_7H_5AgN_2O_3$
C	30.76	30.67	—	30.76 pCt.
H	2.13	2.31	—	1.83 »
Ag	—	—	39.52	39.56 »

Aus dieser Silberverbindung kann man mit Hülfe von Jodmethyl zur Methylverbindung ($C_7H_5N_2O_3CH_3$) gelangen. — Die Reaction des Jodmethyls auf die oben beschriebene Silberverbindung vollzieht sich schon in der Kälte nach einiger Zeit, wurde jedoch im geschlossenen, bei 100° kurze Zeit erhitzten Rohre mit einem Ueberschuss von Jodmethyl vorgenommen. Der Rohrinhalt besteht aus einer schwarzen Masse. Beim Oeffnen entweicht Kohlensäure in grosser Menge. Der Rohrinhalt wird mit heissem Essigäther erschöpft, die rothbraun gefärbte Lösung längere Zeit mit Thierkohle geschüttelt und das von der Thierkohle getrennte Filtrat sodann mit Petroleumäther gefällt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wurde einige Male aus heissem Essigäther krystallisirt. Beim Abkühlen wurden weisse Blättchen von folgender Zusammensetzung erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8N_2O_3$
C	53.42	53.33 pCt.
H	4.78	4.44 »

Die so erhaltene Methylverbindung ist löslich in Wasser, Alkohol und warmem Essigäther; völlig unlöslich hingegen in Aether und

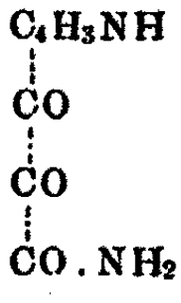
Petroleumäther. Ihre wässerige Lösung besitzt keine saure Reaction und färbt sich auch bei längerem Kochen nicht. Sie löst sich nicht in den Hydraten und kohlensauren Alkalien und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Auf dem Platinblech erhitzt sublimirt sie zum Theil und schmilzt unter theilweiser Zersetzung. Einen deutlichen Schmelzpunkt besitzt sie indessen nicht, sondern zersetzt sich unter Schmelzen bei ca. 160—170°. — Wenngleich die eben beschriebenen Versuche noch nicht genügen, um mit Sicherheit die Constitution der neuen Verbindungen festzustellen, so glauben wir doch in Rücksicht auf das Erörterte und auf das Verhalten des Pyrrols im Allgemeinen, dass dem Pyrrolalloxan folgende Formel zukommt:



Als einfaches Additionsproduct des Pyrrols mit Alloxan kann man es desshalb nicht auffassen, da man in diesem Falle wohl durch Einwirkung des Kalihydrats Pyrrol wiedererhalten müsste, ferner ist, wie das aus dem Methylpyrrol erhaltene Methylpyrrolalloxan es wahrscheinlich macht, in der Verbindung der Iminwasserstoff des Pyrrols intact erhalten. Die Thatsache, dass aus beiden Körpern durch längeres Kochen mit Wasser geringe Mengen von Pyrrol und Methylpyrrol freigemacht werden, wäre immerhin noch kein absoluter Beweis gegen die von uns vorgeschlagene Formel, da auch die Carbopyrrolsäure z. B. unter diesen Bedingungen sich theilweise in Pyrrol und Kohlensäure zersetzt.

Der aus dem Pyrrolalloxan unter Entwickelung von Ammoniak und Kohlensäure durch die Einwirkung des Kalihydrats gemäss der Gleichung:

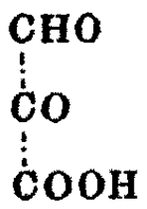
erhaltene Körper könnte folgende Formel:



haben. Seine sauren Eigenschaften wären dem Vorhandensein des Iminwasserstoffs des Pyrrols und dem Mesoxalsäurerest zu verdanken. Zu Gunsten dieser Formel spricht die Thatsache, dass dieser Körper

beim Schmelzen mit Kalihydrat Carbopyrrolsäure giebt; indessen ist die Menge der letzteren eine so geringe, dass der Werth dieser Reaction sehr beeinträchtigt wird. Durch Einwirkung von Barythydrat, durch weiter fortgesetztes Kochen mit Kalihydrat in wässriger Lösung, sowie durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (z. B. Chamäleonlösung) haben wir bisher weiter keine bemerkenswerthen Resultate erhalten können. Allen diesen Reactionen steht als Haupthinderniss die geringe Beständigkeit des Körpers entgegen, da sich derselbe, wie wir dies oben erwähnt, schon durch Kochen mit Wasser nach und nach in eine rothe, amorphe Masse verwandelt.

Bezeichnet man die bisher noch unbekannte Verbindung:



als Mesoxylsäure, so könnte man den in Rede stehenden Körpern von den Formeln $C_8H_7N_3O_4$ und $C_7H_6N_2O_3$, in Folge des eben auseinandergesetzten die Namen: Pyrrylmesoxylharnstoff und Pyrrylmesoxylamid geben.

Hier möchten wir noch anfügen, dass schon Schwarzenbach [1]) angiebt, das Alloxan verbinde sich mit verschiedenen Basen. Von diesen Verbindungen werden einige durch Kalihydrat glatt zerlegt, während andere hingegen sich in dem Pyrrolalloxan analoger Weise zu verhalten scheinen. Das eingehende Studium dieser Körper, das augenblicklich von einem Schüler des hiesigen Instituts ausgeführt wird, ist möglicher Weise dazu angethan, um über die Constitution der von uns beschriebenen Verbindungen noch mehr Aufklärung zu geben.

Roma, Istituto Chimico, 5. Juni 1886.

---

[1]) Jahresbericht für Chemie 1859, 392.

357. S. Forsling: Ueber eine β-Naphtylaminsulfonsäure.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

β-Naphtylamin wurde mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und gleichförmig angerührt, so dass die Mischung halbflüssig wurde. Diese wurde einige Zeit auf 140° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in Wasser gegossen, woraus die Sulfonsäure in feinen, weissen Nadeln krystallisirte. In sehr verdünnter, wässriger Lösung ist sowohl die Sulfonsäure als ihre Salze fluorescirend.

Bei der Analyse der bei 100° C. getrockneten β-Naphtylaminsulfonsäure wurden folgende Zahlen erhalten:

0.3550 g gaben 0.6924 g Kohlensäure und 0.1301 g Wasser.
0.2447 g gaben 0.2559 g Baryumsulfat.
0.1401 g gaben bei 764.5 mm und 18.2° C. 7.9 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
C	53.20	53.81 pCt.
H	4.08	4.04 »
N	6.59	6.28 »
S	14.34	14.35 »

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3K$, ist, ebenso wie das Natrium- und Baryumsalz, in Wasser äusserst leicht löslich. Das Salz krystallisirt in mikroskopischen, wasserfreien Nädelchen.

0.9512 g bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0.3108 g Kaliumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
K	14.67	14.98 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6NH_2SO_3Na + 4H_2O$, verlor im Exsiccator sein gesammtes Wasser.

0.1473 g zwischen Fliespapier getrocknete Substanz gaben 0.0349 g Wasser. Der Rückstand gab 0.0332 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
N	7.17	7.25 pCt.
H_2O	23.67	22.71 »

Das Baryumsalz krystallisirt in kleinen Nadeln.

Zwischen Fliespapier getrocknet gab das Salz bei verschiedenen Analysen verschiedenen Wassergehalt entsprechend 4—6 Molekülen Krystallwasser.

0.7873 g bei 100° C. getrocknete Substanz gaben 0.3116 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Ba	23.28	23.58 pCt.

Diazoverbindung, $C_{10}H_6\begin{Bmatrix}SO_3\\N\end{Bmatrix}N$.

In eine Mischung von Alkohol und Aether, worin β-Naphtylaminsulfonsäure aufgeschlämmt war, wurde ein Strom salpetrige Säure eingeleitet. Es bildete sich dann ein mikrokrystallinisches Pulver, welches die oben erwähnte Diazoverbindung war.

0.2255 g, getrocknet über Schwefelsäure, gaben bei 746 mm Barometerstand und 12.8° C. 21.8 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet
N	11.28	11.96 pCt.

Die zur Analyse verwendete Substanz war nicht ganz rein.

Die Diazoverbindung wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht. Nachdem die überschüssig zugesetzte Salzsäure fast vollständig entwichen war, wurde wenig Wasser zugefügt und die Lösung mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Das wohl getrocknete Kalisalz wurde mit seiner gleichen Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid gemengt und erhitzt. Das so erhaltene β-Chlornaphtalinsulfonchlorid wurde nach dem Waschen mit Wasser in Ligroïn gelöst. Das hieraus krystallisirende Sulfonchlorid schmolz bei 124—126° C. Nach Umkrystallisiren aus Aether schmolz es bei 128—129° C.

0.2333 g getrocknete Substanz gaben 0.2551 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.92	27.20 pCt.

Dieses Sulfonchlorid ist ohne Zweifel das nämliche, welches K. Arnelo aus dem Kalisalze einer aus β-Chlornaphtalin erhaltenen β-Chlornaphtalinsulfonsäure hergestellt hat[1]). Sein Sulfonchlorid schmolz bei 129° C. Aus diesem Sulfonchlorid hat er mit Phosphorpentachlorid δ-Dichlornaphtalin mit dem Schmelzpunkt 61.5° C. hergestellt.

Ein von mir aus dem Kalisalze mit Phosphorpentachlorid dargestelltes Destillat krystallisirte aus Alkohol in gelblich weissen Nadeln, die bei 60—62° C. schmolzen.

Weil äusserst wenig Substanz erhalten wurde, war es nicht möglich, den Schmelzpunkt näher zu bestimmen oder zu untersuchen, ob sie ein Dichlornaphtalin war.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, Universitätslaboratorium, den 16. Juni 1886.

---

[1]) Bull. soc. chim. 45, 184.

358. Leo Lewy: Zur Kenntniss der Toluidine.

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

Seit mehreren Jahren mit dem Studium der Toluidine beschäftigt, erlaube ich mir, der Gesellschaft einige Mittheilungen über das Verhalten des Anilins und seiner Homologen zur Phosphorsäure zu machen.

Diese Untersuchungen haben zu einem sehr einfachen Verfahren zur Abscheidung des Paratoluidins aus Gemischen von Ortho- und Paratoluidin geführt.

Anilin und Phosphorsäure.

Von den 3 theoretisch möglichen Phosphaten des Anilins existirt das primäre Anilinphosphat, $C_6H_7N \cdot H_3PO_4$, nicht. Bringt man Anilin und Phosphorsäure im Verhältniss von 1 Molekül Anilin zu 1 Molekül Phosporsäure zusammen, so bildet sich secundäres Anilinphosphat, während die Hälfte der Phosphorsäure frei bleibt nach folgender Gleichung:

$$2\,C_6H_7N + 2\,H_3PO_4 = (C_6H_7N)_2 \cdot H_3PO_4 + H_3PO_4.$$

Schüttelt man eine kalt gesättigte Lösung von secundärem Anilinphosphat mit Anilin, so erfolgt eine Abscheidung von Krystallen des tertiären Salzes von der Zusammensetzung $(C_6H_7N)_3 \cdot H_3PO_4$. Das tertiäre Salz verliert an der Luft Anilin und geht in das secundäre Salz über.

Paratoluidin und Phosphorsäure.

Das Paratoluidin bildet mit Phosphorsäure ebenfalls kein primäres Salz, sondern ein secundäres nach folgender Gleichung:

$$2\,C_7H_9N + 2\,H_3PO_4 = (C_7H_9N)_2 \cdot H_3PO_4 + H_3PO_4.$$

Das secundäre Paratoluidinphosphat ist in kaltem Wasser ausserordentlich schwer löslich, leichter in heissem, worin es sich jedoch stark dissociirt. Es krystallirt aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern, aus Wasser, das freie Phosphorsäure enthält, in langen, derben Nadeln.

Orthotoluidin und Phosphorsäure.

Orthotoluidin bildet mit Phosphorsäure nur ein primäres Phosphat, nie ein secundäres oder tertiäres.

Bringt man Orthotoluidin und Phosphorsäure im Verhältniss von 1 Molekül Orthotoluidin zu 1 Molekül Phosphorsäure zusammen, so bildet sich primäres Orthotoluidinphosphat von der Zusammensetzung $C_7H_9N \cdot H_3PO_4$.

Das Salz ist farblos, bedeutend leichter löslich in kaltem Wasser als secundäres Paratoluidinphosphat. Seine wässerige Lösung färbt sich am Licht mit der Zeit violett.

Die Phosphorsäure wurde mit Urannitratlösung titrirt.

Ber. für $C_7H_9N \cdot H_3PO_4$	Gefunden
P_2O_5 34.6	34.6 pCt.

Schüttelt man eine wässrige Lösung von primärem Orthotoluidinphosphat mit Orthotoluidin, so wird dasselbe nicht aufgenommen, es bildet sich kein secundäres Salz.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten des Anilins, Paratoluidins und Orthotoluidins zur Phosphorsäure zog ich den Schluss, dass diese Basen keine gemischten Phosphate von der Form des Natriumammoniumphosphats zu bilden im Stande sind. Schüttelt man eine Lösung von secundärem Anilinphosphat mit Orthotoluidin, so bleibt dasselbe frei. Schüttelt man eine Lösung von Orthotoluidinphosphat mit Anilin oder Paratoluidin, so bildet sich secundäres Anilinphosphat bezw. secundäres Paratoluidinphosphat und Orthotoluidin wird frei nach folgender Gleichung:

$$C_7\overset{o}{H}_9N \cdot H_3PO_4 + 2C_7\overset{p}{H}_9N = (C_7\overset{p}{H}_9N)_2 \cdot H_3PO_4 + C_7\overset{o}{H}_9N.$$

Die Trennung der Toluidine.

Rührt man Handelstoluidin mit einer Lösung von phosphorsaurem Orthololuidin unter Erneuerung der erschöpften Lösung, so wird die gesammte Menge des Paratoluidins in secundäres Paratoluidinphosphat übergeführt, während das im Handelstoluidin enthaltene Orthotoluidin frei bleibt und aus dem Paratoluidinphosphat durch Auspressen gewonnen werden kann.

Statt aus reinem Orthotoluidin bereitete Lösungen von Orthotoluidinphosphat anzuwenden, ist es viel einfacher, das Orthotoluidinphosphat sich in dem Handelstoluidin selbst bilden zu lassen, indem man demselben eine solche Menge Phosphorsäure zusetzt, welche nöthig ist, mit dem in dem zu trennenden Handelstoluidin enthaltenen Paratoluidin secundäres Paratoluidinphosphat zu bilden.

Um ein ganz reines Orthotoluidin zu erhalten, empfiehlt es sich jedoch, so viel Phosphorsäure mehr zu nehmen, als erforderlich ist, um noch ca. 5 pCt. Orthotoluidin als primäres Salz zu binden.

Zu diesen Versuchen benutzte ich ein Toluidin mit einem Gehalt von ca. 35 pCt. Paratoluidin.

Zur Trennung von 100 g Toludin bringt man dieselben in einen Kolben und fügt unter Wasserkühlung 68 ccm einer 21procentigen Phosphorsäure zur Bindung von 35 g Paratoluidin als secundäres Phosphat und 19.3 ccm Phosphorsäure zur Bindung von 5 g Orthotoluidin

als primäres Phosphat hinzu. Nachdem man 30 ccm Wasser zugegeben, schüttelt man von Zeit zu Zeit, um einen gleichmässigen Brei zu erhalten, und lässt über Nacht stehen.

Darauf giesst man die Flüssigkeit ab und presst das Orthotoluidin aus dem phosphorsauren Paratoluidin heraus. Man hebt das Orthotoluidin von der wässrigen Lösung ab, filtrirt und rectificirt es.

Das auf diese Weise gewonnene Orthotoluidin enthält keine mit der Methode von Rosenstiehl nachweisbaren Mengen von Paratoluidin.

Grössere Versuche zur Trennung der Toluidine nach diesem Verfahren habe ich im Mai d. J. auf der Anilinölfabrik von A. Wülfing in Elberfeld angestellt.

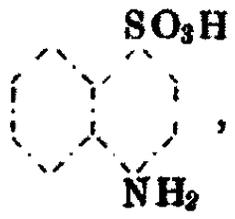
Posen, Privatlaboratorium, 20. Juni 1886.

---

359. Otto N. Witt: Zur Constitution der Naphtionsäure und des Congorothes.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 24. Mai 1886.)

Für die Naphtionsäure ist durch Cleve die α_1-α_2-Stellung,

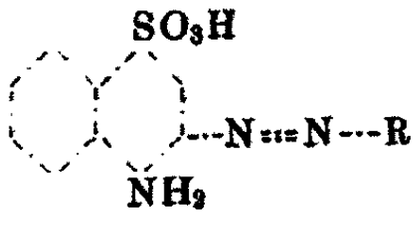


wahrscheinlich gemacht worden durch Ueberführung derselben in das β-Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 67.5°. Nun ist aber die für diesen Zweck benutzte Phosphorpentachloridreaction durchaus nicht über jeden Zweifel erhaben, und es war daher von Interesse, auch noch auf andere Weise die Constitutionsformel der Naphtionsäure zu begründen.

Ein Mittel zu diesem Zwecke ergab sich aus folgender Ueberlegung:

Führt man in das α-Naphtylamin eine Azogruppe ein, so begiebt dieselbe sich regelmässig in die Stellung α_2, also in Parastellung zur vorhandenen Amidogruppe. Es ist anzunehmen, dass bei den α-Naphtylaminsulfosäuren ein Gleiches geschehen wird, so lange die vorhandenen Sulfogruppen die α_2-Stellung freilassen. Diejenige α-Naphtylaminsulfosäure aber, welche diese α_2-Stellung besetzt enthält, wird eintretenden Azogruppen gegenüber sich entweder abweisend

verhalten, oder ihnen die β_1-Stellung, d. h. die Orthostellung, zur vorhandenen Amidogruppe anweisen. Diesen Bedingungen entspricht die Naphtionsäure, wenn sie in der That die ihr von Cleve zugewiesene α_1-α_2-Stellung besitzt. Die von ihr sich ableitenden Azokörper müssten die allgemeine Formel



besitzen. Solche Azokörper müssten dann bei der Reduction die Sulfosäure des Orthonaphtylendiamins liefern, welche ihrerseits wieder befähigt wäre, in Chinoxalinderivate überzugehen.

Die Naphtionsäure reagirt ziemlich leicht mit Diazokörpern und liefert Azofarbstoffe, von denen einige technisch wichtig geworden sind. Der interessanteste unter diesen Farbstoffen ist das Congoroth, das Einwirkungsproduct von Tetrazodiphenylchlorid auf Naphtionsäure. Diesen Farbstoff wählte ich zum Ausgangspunkt meiner Versuche.

Das Congoroth wird von Reductionsmitteln leicht und rasch dauernd entfärbt. Zur Trennung der Reductionsproducte arbeitet man am besten mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung. Man löst den Farbstoff in wenig heissem Wasser, versetzt mit Ammoniak und trägt Zinkstaub ein; die rothe Farbe verschwindet fast augenblicklich. Nun wird abgekühlt, wobei die Gesammtmenge des entstandenen Benzidins herauskrystallisirt. Es wird auf der Saugpumpe abfiltrirt und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Von dem beigemengten Zinkstaub kann es mittelst Alkohols getrennt werden. Die vom Benzidin abfiltrirte wässrige Flüssigkeit enthält die gebildete Diamidonaphtalinsulfosäure. Da dieselbe eine ziemlich zersetzliche Substanz ist, so habe ich ihre Reindarstellung unterlassen und versucht, sie sofort in ein Chinoxalin überzuführen, was auch alsbald gelang.

Zu diesem Zweck wird die aus 7 g (1 Molekül) reinem Congoroth bereitete Sulfosäurelösung mit Essigsäure angesäuert, bis fast zum Sieden erhitzt und dann rasch mit einer heissen Phenanthrenchinonlösung vermischt. Die letztere war aus 4 g Phenanthrenchinon (1 Molekül) durch Auflösen in der eben nöthigen Menge verdünnter Natriumbisulfitlösung auf dem Wasserbade und Zusatz von Natriumacetat bereitet worden.

Wenige Augenblicke nach dem Vermischen der beiden klaren Flüssigkeiten beginnt eine Krystallisation, und sehr bald erstarrt die Flüssigkeit zum Brei feiner, citronengelber Nadeln. Dieselben werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen. Zusatz von Alkohol zum Reactionsgemisch erhöht die Filtrirbarkeit der abgeschiedenen Krystalle.

Der neue Körper verräth unschwer seine Natur als Chinoxalin, obgleich seine Eigenschaften zum Theil sehr auffallende und den nichtsulfonirten Chinoxalinen mangelnde sind.

Die gewonnenen Krystalle erwiesen sich als ein Natriumsalz, welches in siedendem, absolut reinem Wasser und verdünntem Alkohol ziemlich leicht mit citronengelber Farbe und graugrüner Fluorescenz löslich ist. Die allergeringsten Verunreinigungen aber, kaum wägbare Mengen irgend welcher Salze, welche der Lösung zugesetzt werden, schlagen die Substanz sofort so vollständig nieder, dass im Filtrate sich nicht einmal Spuren des gelöst gewesenen Körpers nachweisen lassen. Der neue Körper erscheint daher auch ganz unlöslich, so lange ihm noch Spuren der Mutterlauge, in der er entstanden ist, anhaften. Erst wenn diese vollkommen entfernt sind, wird die Substanz löslich.

Dieses Verhalten wurde zur Reinigung des Körpers für die Analyse benutzt. Die gut ausgewaschene Substanz wurde in siedendem Wasser gelöst, die Lösung mit der gleichen Menge Alkohol versetzt und zu der völlig klaren, citronengelben Lösung ein Tropfen Natronlauge hinzugefügt. Alsbald krystallisirte das Salz in feinen, seidigen Nadeln, welche abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet wurden. So bereitet, stellt das Natriumsalz eine citronengelbe Krystallwolle dar. Erhitzt, verliert dieselbe schon unter 100° Krystallwasser, bei 120° tritt sehr bald constantes Gewicht ein. Die entwässerte Substanz ist lebhaft orangegelb gefärbt.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung als Natriumsalz einer Diphenylennaphtochinoxalinmonosulfosäure,

$$C_{24}H_{13}N_2SO_3Na.$$

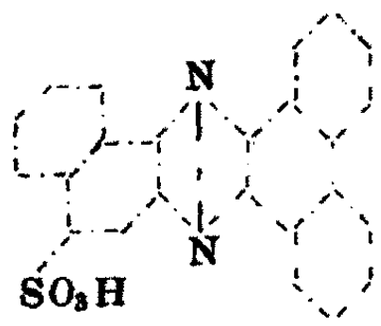
	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	66.66	66.32	—	—	—	pCt.
H	3.01	3.21	—	—	—	»
N	6.50	—	6.71	—	—	»
S	7.40	—	—	6.80	—	»
O	11.11	—	—	—	—	»
Na	5.32	—	—	—	5.31	»

Die Schwefelbestimmung wurde nach Carius ausgeführt, wobei aber die Substanz nicht zerstört, sondern nur unter Abscheidung eines gelben Harzes die Sulfogruppe abgespalten wird. Aus dem Filtrate von diesem Harz wurde die entstandene Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden. Die erhaltenen Zahlen stimmen daher auch nur annähernd.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, welche beim Verdünnen in lebhaftes Orange umschlägt. Verdünnte Säuren fällen

aus der Lösung des Natriumsalzes die freie Sulfosäure in schön orangerothen Flocken, welche beim Kochen krystallinisch werden. Starke Essigsäure zerlegt das Natriumsalz nur unvollständig. Rauchende Salpetersäure löst beim Kochen langsam auf. Versetzt man die Lösung mit Wasser, so gesteht sie zu einer gelben Gallerte —, einer Nitrosulfosäure, deren Salze amorph zu sein scheinen. Erhitzt man die violette Lösung des ursprünglichen Natriumsalzes in concentrirter Schwefelsäure bis fast zum Sieden, so wird sie gelb unter Bildung einer höher sulfirten Substanz. Bei der trockenen Destillation wird das Salz gespalten; es sublimirt das freie Chinoxalin, welches sich in seiner Krystallform und seinem Verhalten als identisch mit dem schon bekannten, zum Vergleich auch von mir nochmals bereiteten Diphenylennaphtochinoxalin erwies. Auch dieses löst sich mit violetter Farbe in Schwefelsäure, und diese Lösung wird orange beim Zusatz von Wasser.

Dem neuen Körper muss somit die Constitution



zugeschrieben werden. Seine Entstehung ist ein Beweis dafür, dass die bei Reduction des Congoroths entstehende Sulfosäure in der That den Orthodiaminen angehört. Dadurch wird die Stellung der einzelnen Seitenketten im Congoroth selbst präcisirt, andererseits aber auch die α_1-α_2-Stellung der Naphtionsäure auf unabhängige Weise bestätigt. Endlich ergiebt sich daraus die Constitution einer Reihe von Farbstoffen[1]), welche sich von derjenigen α-Naphtolsulfosäure ableiten, welche durch Kochen der Diazonaphtionsäure mit Wasser erhalten wird.

Organ. Laborat. der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Siehe D. R.-P. 26012.

360. Werner Kelbe und G. Pfeiffer: Ueber die *m*- und *p*-Isobutylbenzoësäure, und über das Isobutylbenzol.

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

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

Schon wiederholt ist beobachtet worden, dass durch den Eintritt der Halogene in den Benzolkern solcher aromatischer Kohlenwasserstoffe, welche zwei Seitenketten enthalten, von denen die eine die Methyl- die andere die Propylgruppe ist, die Oxydation derselben derartig beeinflusst werden kann, dass Säuren entstehen, welche die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthalten wie die Kohlenwasserstoffe selbst.

So erhielt v. Gerichten [1]) durch Oxydation des β-Chlorcymols (aus Thymol durch PCl_5 dargestellt) mittelst Salpetersäure eine Säure, die die Zusammensetzung einer Chlorcuminsäure oder Chlormethylhydrozimmtsäure hatte. Später [2]) führte er diese Säure in eine chlorfreie über, die er für eine paramethylirte Hydrozimmtsäure: $C_6H_4 . CH_3 . CH_2 . CH_2 . COOH$ hält [3]), weil der Schmelzpunkt dieser Säure (103°) nicht mit den beiden bekannten Propylbenzoësäuren übereinstimmt. Ein anderer Beweis für die Constitution dieser Säure ist unseres Wissens bis jetzt nicht erbracht worden. Einstweilen muss man annehmen, dass die Salpetersäure zwar zunächst ihre oxydirende Wirkung auf die Propylgruppe geltend machte, dass deren völlige Oxydation aber durch das Halogen verhindert wurde [4]).

Auch Claus und Wimmel [5]) machten bei der Oxydation von Bibromcymol die Beobachtung, die vorher auch v. Gerichten gemacht hatte, dass nach Einführung eines Halogenatoms an eine bestimmte Stelle im Benzolkern die Oxydation der fetten Seitenketten nicht mehr nach der gewöhnlichen Regel verläuft, wie sie für die Benzolderivate mit fetten Seitenketten von grösserem Kohlenstoffgehalt als giltig angesehen wurde.

Sie erhielten aus dem Bibromcymol eine einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen im Molekül, sowohl durch Oxydation mit Chromsäure, wie mit Salpetersäure. Die Frage, ob in dieser Säure die

---

[1]) Diese Berichte XI, 364.

[2]) Diese Berichte XI, 1719.

[3]) Im »Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie« ist irrthümlicher Weise Cuminsäure angegeben.

[4]) Vergl. Ira Remsen, diese Berichte X, 1200.

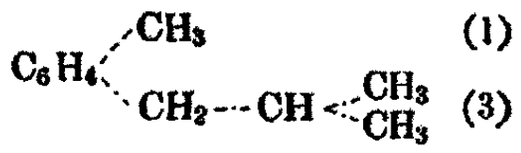
[5]) Diese Berichte XIII, 902.

Methyl- oder die Propylgruppe oxydirt ist, ist einstweilen nicht beantwortet.

Man ist zu der Annahme berechtigt, dass die Halogene benachbarte Seitenketten, auch wenn sie länger als die Methylgruppe sind, vor völliger Oxydation schützen können. Dass die Oxydation solcher Seitenketten durch die Halogene sogar fast unmöglich gemacht werden kann, ergiebt sich aus dem Verhalten des Tetrachlor-*m*-Isocymols[1]). Weder Chromsäuremischung, noch verdünnte, noch concentrirte Salpetersäure noch Kaliumpermanganatlösung verändern dieses Tetrachlorcymol in irgend einer Weise. Nur durch eine Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig wird es oxydirt, dann aber auch gleich völlig zerstört.

Nach einer Beobachtung von W. Kelbe[2]) kann aber auch, ohne dass Halogene sich neben den Seitenketten befinden, die Oxydation der letzteren durch verdünnte Salpetersäure ungewöhnlich verlaufen. Diese Beobachtung, wenn sich dieselbe nicht als eine einzelne Ausnahme erweist, droht die alte Regel, nach der die verdünnte Salpetersäure alle aromatischen Kohlenwasserstoffe mit einer kurzen und einer langen Seitenkette derartig verändert, dass zuerst die längere Seitenkette oxydirt wird, und zwar so, dass sie in eine Carboxylgruppe umgewandelt wird, während die kurze unverändert bleibt, über den Haufen zu werfen.

Kelbe beobachtete, dass das *m*-Isobutyltoluol



(1)

(3)

von verdünnter Salpetersäure nicht in *m*-Toluylsäure, sondern in eine Säure verwandelt wurde, die noch die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül enthält, wie der Kohlenwasserstoff selbst. War schon dieser Umstand an und für sich höchst interessant, so war es nicht minder die Antwort auf die Frage: Ist die Methyl- oder die Isobutylgruppe oxydirt?

Im folgenden wollen wir beschreiben, wie wir diese Frage zu beantworten gesucht haben, vorweg aber gleich hier bemerken, dass die Methylgruppe oxydirt ist. Im Lauf unserer Untersuchung hat sich ferner herausgestellt, dass bei der Einwirkung von Isobutylbromid auf Toluol bei Gegenwart von Aluminiumbromid zwei Isobutyltoluole, nämlich das *m*- und das *p*-Isobutyltoluol entstehen, und dass beide sich bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure gleich verhalten.

---

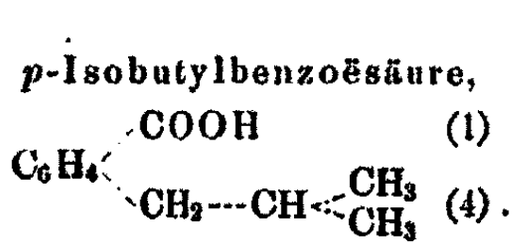
[1]) Kelbe, diese Berichte XVI, 619.
[2]) Diese Berichte XVI, 619.

1250 g trocknes Toluol wurden mit 250 g Isobutylbromid und 80—100 g Aluminiumbromid (die nach und nach eingetragen wurden) bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung gekocht, die erkaltete Flüssigkeit wurde vom Theer abgegossen mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und mit Wasserdampf destillirt. Das vom Wasser getrennte Destillat wurde, nachdem es mit Chlorcalcium getrocknet war, fraktionirt destillirt, und der zwischen 140 und 200° übergehende Theil ohne weiteres mit verdünnter Salpetersäure (1 vol. HNO_3 spec. Gew. 1.265 und 2 vol. H_2O) oxydirt.

Dem Oxydationsproduct wurden die Säuren mittelst wässrigem Ammoniak entzogen. Aus dem vom nicht Gelösten durch ein nasses Filter getrennten Auszuge wurden die Säuren durch Salzsäure wieder gefällt, mit Zinn und Salzsäure erwärmt, und endlich mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat, in welchem der grösste Theil der Säuren im festen Zustande suspendirt war, wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, eingedampft, und die concentrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die dadurch wieder abgeschiedenen Säuren wurden abfiltrirt, getrocknet und in Petroläther gelöst.

Beim Verdunsten des Petroläthers schieden sich zuerst monokline Krystalle aus, die umkrystallisirt bei 164° C. schmolzen und sich später als die *p*-Isobutylbenzoësäure erwiesen. Dann krystallisirten lange, breite Nadeln vom Schmelzpunkt 127° C. aus, diese wurden später als *m*-Isobutylbenzoësäure erkannt. Bei weiterem Verdunsten des Petroläthers krystallisirten beide Säuren abwechselnd aus, und wurden jede für sich durch Umkrystallisiren aus Petroläther rein gewonnen.

p-Isobutylbenzoësäure,



Sie krystallisirt in monoklinen, dem Kalkspath ähnlichen Krystallen. Schmelzpunkt 164° C.

0.3124 g gaben 0.8527 g CO_2 und 0.225 g H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	74.15	74.42 pCt.
H	7.86	8.00 »

Silbersalz. Weisser, flockiger Niederschlag, erhalten durch Fällen der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat.

0.4527 g gaben 0.1711 g Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.89	37.79 pCt.

p-Isobutylbenzamid entsteht aus der Säure mit Phosphorchlorid und Ammoniak. Krystallisirt aus Wasser in langen, haarfeinen Nadeln. Schmelzpunkt 171° C.

Das aus 0.25 g entwickelte Ammoniak wurde durch 14 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure neutralisirt.

	Berechnet	Gefunden
N	7.91	7.84 pCt.

Nitro-*p*-isobutylbenzoësäure krystallisirt aus Wasser in langen, feinen Nadeln, die bei 161° C. schmelzen.

0.4219 g lieferten 26.2 ccm Stickstoff bei 19° C. und 759 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
N	6.27	6.51 pCt.

Silbersalz. Durch Fällen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten.

0.2451 g gaben 0.0795 g Ag.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.72	32.43 pCt.

Nitro-*p*-isobutylbenzoësäure-Methylester. Aus dem Silbersalz durch Jodmethyl gewonnen. Flüssig.

0.3416 g gaben 15 ccm Stickstoff bei 17° C. und 750 mm Bar.

	Berechnet	Gefunden
N	5.90	6.23 pCt.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Wasser) im zugeschmolzenen Rohr auf 170—200° lieferte die *p*-Isobutylbenzoësäure eine Säure, die als Terephtalsäure erkannt wurde. Aus ihrem Silbersalz erhielten wir mittelst Jodmethyls den Terephtalsäuremethylester, Schmelzpunkt 140° C. 0.2154 g desselben gaben 0.4851 g Kohlensäure und 0.0111 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	61.85	61.99 pCt.
H	5.15	5.20 »

Durch die Analysen und die Ueberführung in Terephtalsäure haben wir nachgewiesen, dass hier eine der Parareihe angehörende Säure der Zusammensetzung $C_{10}H_{13}.COOH$ vorliegt.

m-Isobutylbenzoësäure,

$$C_6H_4\begin{cases}COOH & (1)\\ CH_2-CH\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases} & (3).\end{cases}$$

Lange, breite Nadeln, Schmelzpunkt 127° C. 0.283 g gaben 0.7748 g Kohlensäure und 0.2044 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
C	74.15	74.45 pCt.
H	7.86	7.96 »

Silbersalz. Wie das Silbersalz der *p*-Säure gewonnen. Weisser Niederschlag, in Wasser etwas löslich. 0.3758 g gaben 0.1423 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	37.89	37.86 pCt.

***m*-Isobutylbenzamid.** Entsteht wie das der *p*-Säure. Krystallisirt aus Wasser in haarfeinen Nadeln, die bei 130° schmelzen.

Das aus 0.0988 g entwickelte Ammoniak wurde durch 5.6 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure neutralisirt.

	Berechnet	Gefunden
N	7.91	7.93 pCt.

Nitro-*m*-isobutylbenzoësäure. Krystallisirt aus Petroläther in kleinen Nadeln, die bei 140° C. schmelzen.

0.2988 g gaben 17.25 ccm Stickstoff bei 19° C. und 753 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	6.27	6.57 pCt.

Silbersalz. In Wasser etwas löslicher Niederschlag.

0.1312 g gaben 0.0426 g Silber.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.72	32.47 pCt.

Nitro-*m*-isobutylbenzoësäuremethylester. Aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten. Flüssig.

0.4559 g gaben 20.1 ccm Stickstoff bei 17° C. und 755 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	5.90	6.33 pCt.

Die *m*-Isobutylbenzoësäure lieferte mit verdünnter Salpetersäure auf 170—200° erhitzt eine Säure, deren Silbersalz mit Jodmethyl einen in langen Nadeln krystallisirenden Ester lieferte, der bei 64° schmolz. 0.15 g des Methylesters gaben 0.341 g Kohlensäure und 0.0079 g Wasser.

	Berechnet für Isophtalsäure-Methylester	Gefunden
C	61.85	62.00 pCt.
H	5.15	5.26 »

Aus dem Schmelzpunkt des Esters und aus seiner Zusammensetzung ergiebt sich unzweifelhaft, dass die *m*-Isobutylbenzoësäure bei weiterer Oxydation in **Isophtalsäure** übergegangen ist. Daraus ergiebt sich weiterhin, dass dieselbe in der That der Metareihe angehört.

Wir wissen jetzt, dass beiden Säuren die Zusammensetzung $C_{10}H_{13}.COOH$ zukommt, und dass die eine der Para- und die andere der Metareihe angehört. Es bleibt uns noch übrig, die Frage zu beantworten: Welche der beiden Seitenketten ist oxydirt?

Wir haben diese Frage zu beantworten gesucht dadurch, dass wir die Säuren mit überschüssigem Kalkhydrat trocken destillirten und so die Carboxylgruppe durch Wasserstoff ersetzten. Dabei hat sich nun die merkwürdige Thatsache ergeben, dass aus beiden Säuren ein und derselbe Kohlenwasserstoff, nämlich das Isobutylbenzol entstand. Das ist aber nur dann möglich, wenn in beiden Säuren die Methylgruppe oxydirt ist.

Demnach wirkt die verdünnte Salpetersäure auf das *p*- und auf das *m*-Isobutyltoluol nicht in der gewöhnlichen Weise ein, es wird nicht die lange, sondern die kurze Seitenkette oxydirt, so dass nicht Methylbenzoësäuren, sondern Butylbenzoësäuren entstehen.

Jede der beiden Säuren wurde mit überschüssigem Kalkhydrat gemischt und in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom trocken destillirt. Das aus jeder einzelnen Säure erhaltene Destillationsproduct wurde getrennt vom anderen untersucht und erwies sich in beiden Fällen als

Isobutylbenzol, $C_6H_5\cdots CH_2\cdots CH\langle^{CH_3}_{CH_3}$.

Dasselbe war nach der Destillation mit Wasserdampf eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 166° siedete.

Um es zu identificiren, haben wir folgende Derivate von ihm dargestellt.

Isobutylbenzolsulfosaures Baryum,

$$\left(C_6H_4\langle^{CH_2\cdots CH\langle^{CH_3}_{CH_3}}_{SO_3}\right)_2 Ba + 2H_2O.$$

Das Isobutylbenzol löste sich leicht in rauchender Schwefelsäure und die dabei entstandene Sulfosäure liess sich durch Neutralisiren mit Baryumcarbonat in ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Baryumsalz überführen. Sowohl das aus der Para-, als auch das aus der Meta-Säure erhaltene Baryumsalz hatten genau das gleiche Aussehen.

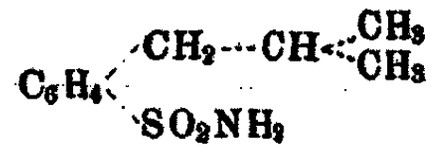
a) 0.3866 g des von der Para-Säure stammenden Baryumsalzes verloren bei 120° in 48 Stunden 0.0222 g Wasser.

0.4182 g desselben Salzes gaben 0.162 g Baryumsulfat.

b) 0.4429 g des von der Metasäure stammenden Salzes verloren wie oben 0.0245 g Wasser und lieferten 0.1722 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Ba	22.87	22.77	22.86 pCt.
H_2O	6.01	5.71	5.53 »

Isobutylbenzolsulfamid,



Jedes einzelne der beiden Baryumsalze liess sich in ein und dasselbe Sulfamid überführen. Jedes einzelne krystallisirte in glänzenden Nadeln, die bei 137° C. schmolzen.

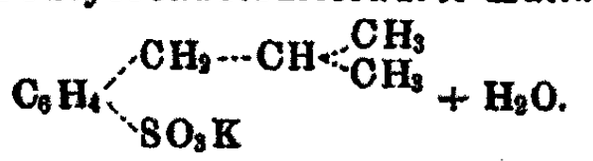
a) 0.2198 g des von der *p*-Säure stammenden Sulfamids entwickelte so viel Ammoniak, dass 9.9 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure davon neutralisirt wurden.

b) Das aus 0.2148 g von der *m*-Säure stammenden Sulfamids entwickelte Ammoniak neutralisirte 9.8 ccm $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
N	6.57	6.30	6.38 pCt.

Es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass sowohl die Baryumsalze als auch die beiden Sulfamide von einem und demselben Kohlenwasserstoff abstammten, deshalb wurden auch die noch vorhandenen Baryumsalze und Sulfamide vereinigt und die ersteren noch benutzt, um das Kaliumsalz und das Isobutylbenzol zu gewinnen.

Isobutylbenzolsulfosaures Kalium,



Blättchen. 0.3242 g verloren 0.0216 g Wasser. 0.1378 g gaben 0.044 g K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
K	14.44	14.31 pCt.
H_2O	6.66	6.66 »

Oxydation des Isobutylbenzols. Die Oxydation des Isobutylbenzols ist nicht leicht. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler wird es so gut wie nicht verändert. Demnach scheint die Isobutylgruppe gegen Oxydationen sehr widerstandsfähig zu sein. Vielleicht ist das auch der Grund, weshalb sie in den Isobutyltoluolen nicht oxydirt wird. Erst als wir das Isobutylbenzol mit der Salpetersäure auf 180—200° C. erhitzten, wurde es oxydirt.

Das Oxydationsproduct sublimirte leicht und schmolz bei 121° C. — es war also Benzoësäure.

Zum Schluss wollen wir noch bemerken, dass Versuche, die angestellt wurden, um auch die dritte, die *o*-Isobutylbenzoësäure, darzustellen, bisher ohne Erfolg geblieben sind, weil es uns nicht gelang, das *o*-Isobutyltoluol zu erhalten.

Karlsruhe, im Juni 1886.

---

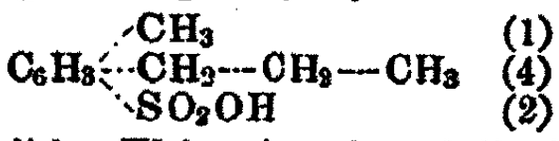
361. Werner Kelbe und M. Koschnitzky: Ueber die Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *p*-Cymolsulfosäure.

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

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Auf die wässrige Lösung der *p*-Cymolsulfosäure:



wirkt Brom in ähnlicher Weise ein, wie auf die der *m*-Isocymolsulfosäure; es entstehen Schwefelsäure, Bromcymol und Bromcymolsulfosäure. Die in dieser Richtung angestellten Versuche hatten zunächst den Zweck, auch an dieser Sulfosäure zu untersuchen, ob das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängt, die Stelle derselben einnimmt. Zugleich führten dieselben zur Darstellung einer isomeren *p*-Cymolsulfosäure, eines isomeren *p*-Bromcymols und von zwei isomeren Bromcymolsulfosäuren. Wir liessen das Brom bei 40—50° C. auf die wässrige Lösung der freien Säure einwirken. Es schied sich ein schweres Oel ab, das durch einen Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennt wurde. Die in dieser Lösung vorhandene Bromcymolsulfosäure wollen wir einstweilen als **β-Bromcymolsulfosäure** bezeichnen. Auf die Darstellung der Säure selbst haben wir vorläufig verzichtet und uns auf die Darstellung einiger Salze und des Sulfamids derselben beschränkt.

β-Bromcymolsulfosaures Baryum,

$$(C_6H_2 . C_3\overset{4}{H}_7 . C\overset{1}{H}_3 . S\overset{2}{O}_3 . Br)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O.$$

Es wurde erhalten durch Neutralisiren der vorhin erwähnten wässrigen Lösung mit Baryumcarbonat. Aus verdünnter wässriger

Lösung krystallisirt es in Nadeln, die sich zu Warzen vereinigen, wenn das Salz sich aus concentrirter Lösung abscheidet. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. 0.5478 g verloren bei 100—110° 0.02 g H_2O. 0.3587 g lieferten 0.1095 g $BaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	18.31	17.95 pCt.
H_2O	3.61	3.65 »

β-Bromcymolsulfosaures Kalium,

$$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . C_3\overset{4}{H}_7 . Br . S\overset{2}{O}_3K + H_2O.$$

Farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

0.2924 g verloren bei 100—110° 0.0146 g H_2O und gaben 0.0715 g K_2SO_4.

	Berechnet	Gefunden
K	11.17	10.91 pCt.
H_2O	5.15	4.96 »

β-Bromcymolsulfosaures Kupfer,

$$(C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . C_3\overset{4}{H}_7 . Br . \overset{2}{S}O_3)_2Cu + 12H_2O.$$

Hellblaue Nadeln, die leicht verwittern. In Wasser ziemlich leicht löslich. 0.531 g verloren bei 100—110° 0.137 g H_2O und gaben 0.0484 g CuO.

	Berechnet	Gefunden
Cu	7.3	7.27 pCt.
H_2O	25.03	25.8 »

β-Bromcymolsulfamid, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . C_3\overset{4}{H}_7 . Br . SO_2\overset{2}{N}H_2$,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sternartig mit einander verbundenen Nadeln, die bei 152° schmelzen.

Das aus 0.2049 g entwickelte Ammoniak wurde durch 6.55 ccm 1/10 Normalschwefelsäure neutralisirt.

	Berechnet	Gefunden
N	4.79	4.48 pCt.

Aus dem β-bromcymolsulfosauren Kalium liess sich mittelst Schwefelsäure und Wasserdampf ein Bromcymol in Gestalt eines bei 225° siedenden farblosen Oeles abspalten. Dieses lieferte beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 150° eine Säure, die bei 196° schmolz. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in Blättchen, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren nicht mehr änderte.

Demnach ist sie nicht die aus dem gewöhnlichen Bromcymol entstehende Brom-*p*-toluylsäure (Schmelzpunkt 203.5—204°), sondern die

zweite noch mögliche, deren Constitutionsformel folgende sein muss: $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{B}r . \overset{4}{C}OOH$. Daraus ergiebt sich auch die Constitution des Bromcymols; dasselbe muss das bisher nur von v. Gerichten[1]) aus Thymol (mit PBr_5) dargestellte zweite Bromcymol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{B}r . \overset{4}{C}_3H_7$, sein.

Das oben erwähnte beim Bromiren der Cymolsulfosäure entstehende Oel liess sich durch Destillation mit Wasserdampf in zwei Theile zerlegen, einen mit Dampf flüchtigen und einen nicht flüchtigen. Den letzteren haben wir vorläufig nicht weiter untersucht. Der erstere ist ein schwach gelb gefärbtes, in Wasser untersinkendes Oel, welches den Geruch des gewöhnlichen Bromcymols hat. Dieses löst sich ziemlich leicht in rauchender Schwefelsäure und liefert bei geeignetem Verdünnen dieser Lösung mit Wasser eine in glänzenden Nadeln krystallisirende Sulfosäure, die wir als α-Bromcymolsulfosäure bezeichnen wollen. Die Säure selbst haben wir vorläufig nicht weiter untersucht.

α-Bromcymolsulfosaures Calcium, $(C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . Br . SO_3)_2Ca + 8H_2O$. Lange, glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln. 0.3882 g verloren bei 100—110° 0.0917 g H_2O und gaben 0.062 g $CaSO_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	5.07	4.7 pCt.
H_2O	23.63	22.76 »

α-Bromcymolsulfosaures Kalium,
$C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . Br . SO_3K + 3H_2O$.

Lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

I. 0.4126 g verloren bei 100—110° 0.0639 g H_2O und lieferten 0.0894 g K_2SO_4.

II. 0.484 g verloren bei 100—110° 0.0584 g H_2O und gaben 0.1133 g K_2SO_4.

Bei Analyse I war das Salz noch etwas feucht, bei II schon etwas verwittert, deshalb stimmen diese Analysen nicht genau. Auf das trockne Salz berechnet stimmt dagegen die Kaliumbestimmung ganz gut.

	Berechnet für das trockne Salz	Gefunden I.	Gefunden II.
K	11.75	11.49	11.69 pCt.

α-Bromcymolsulfosaures Kupfer, $(C_6H_2 . CH_3 . C_3H_7 . Br . SO_3)_2Cu + 8H_2O$. Bläulich weisse, in Wasser und Alkohol leicht

[1]) Diese Berichte XI, 1719.

lösliche Nadeln. Beim Trocknen wird es völlig weiss. 0.3929 g verloren bei 100—110° 0.0724 g H_2O und gaben 0.0304 g CuO.

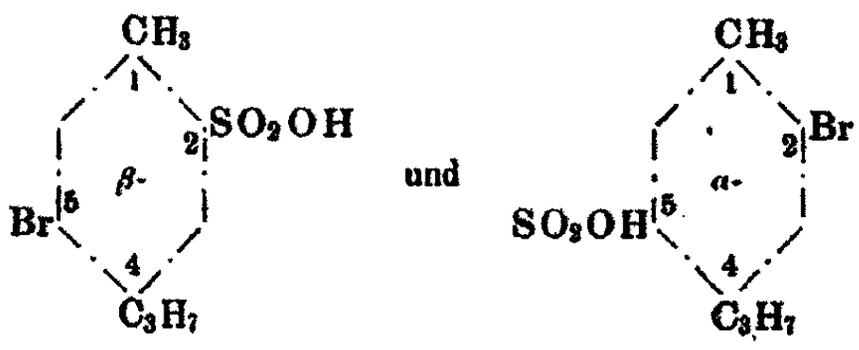
	Berechnet	Gefunden
Cu	7.96	8.07 pCt.
H_2O	18.20	18.42 »

α-Bromcymolsulfamid, krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die bei 187.5° C. schmelzen.

Der α-Bromcymolsulfosäure lässt sich durch Zinkstaub und Ammoniak das Brom leicht entziehen. Es entsteht so eine Cymolsulfosäure, deren Amid bei 145° schmilzt. Danach ist diese Säure die zweite bisher nicht bekannte, deren Constitution folgende sein muss: $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{S}O_3H . \overset{4}{C}_3H_7$.

Was nun schliesslich die Constitution der beiden Bromcymolsulfosäuren betrifft, so ergiebt sich dieselbe aus Folgendem.

Zunächst sind die beiden Bromcymolsulfosäuren verschieden, ferner die aus ihnen entstehenden Cymolsulfosäuren und endlich auch die aus ihnen darstellbaren Bromcymole. Das ist aber nur möglich bei Annahme folgender Formeln:



Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängte, deren Stelle einnahm. Dass sowohl das Brom, als auch die Sulfogruppe die Stelle (3) einnehmen, ist in hohem Grade unwahrscheinlich, deshalb ist dieser Fall hier nicht berücksichtigt.

Karlsruhe, im Juni 1886.

362. Jakob Schmid: Ueber das Fisetin, den Farbstoff des Fisetholzes.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der gelbe Farbstoff des Fisetholzes (Rhus cotinus L.) ist schon wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Trotzdem kennt man diesen nicht unwichtigen Farbstoff nur sehr wenig, ja es ist nicht einmal mit Bestimmtheit festgestellt, ob derselbe mit dem Quercetin identisch sei. Chevreul war der Erste, welcher aus dem Fisetholz einen gelben Farbstoff isolirte (Leçons de Chimie appliquées à la teinture A. II, p. 150). Er nannte denselben Fustine und unterschied daneben einen rothen und einen braunen Farbstoff und eine gerbstoffhaltige Substanz. Zu Anfang der vierziger Jahre publicirte dann Preisser bei Anlass seiner Untersuchungen über die Pflanzenfarbstoffe auch einige kurze Notizen über den Fisetholzfarbstoff, ohne aber näher auf dessen Zusammensetzung einzugehen (Journ. de Pharm. et de chim. 3 serie; im Auszug Journ. für prakt. Chemie Bd. 32, 161). Erst die Abhandlung von Prof. Bolley (Schweiz. Polyt. Zeitschrift (1864) Bd. 9, 22) hat etwas mehr Licht über die Natur dieses Farbstoffes verbreitet, indem er denselben wegen seines analogen Verhaltens gegen chemische Reagenzien mit dem sehr nahe verwandten Farbstoff, dem Quercetin, in Beziehung brachte. Bolley glaubte sogar, gestützt auf eine einzige Analyse, diese beiden Farbstoffe identificiren zu müssen, indem er bei der Elementaranalyse der bei 110° anhaltend getrockneten Substanz C = 60.32 pCt. und H = 3.99 pCt. erhielt, während Stein als Mittel von 5 Analysen für das Quercetin fand: C = 59.66 pCt. und H = 3.94 pCt. So viel nun aus dieser Abhandlung ersichtlich, hatte Bolley kein absolut reines Fisetin in Händen gehabt, und die Abweichungen, die sein Fisetin von den Reactionen des Quercetins zeigte, welche er Spuren eines rothen Farbstoffes zuschrieb, beweisen zur Genüge, dass sein Material noch mit gerbstoffhaltigen Producten verunreinigt war. Hieraus erklärt sich die für das Fisetin zu niedrig gefundene Procentzahl des Kohlenstoffes. Die irrige Ansicht, als sei das Fisetin mit Quercetin identisch, wurde dann bis zum Jahre 1872 festgehalten, bis Hr. J. Koch, Assistent bei Prof. Kopp in Zürich, nach einer vorläufigen Mittheilung (Diese Berichte XV, 285) Analysenresultate erhielt, die garnicht auf Quercetin stimmten und ihn veranlassten, das Fisetin als Aldehyd der Quercetinsäure aufzufassen. Auch später ist wohl — wie ich durch Privatmittheilung in Erfahrung gebracht habe — über den Farbstoff des Fisetholzes gearbeitet worden, bis jetzt ist aber meines Wissens noch nichts von diesen Untersuchungen in Journalen veröffentlicht worden.

Alle bisherigen Untersuchungen erwiesen sich als vollständig ungenügend, um mit Bestimmtheit die Beziehung des Fisetins zum Quercetin entscheiden zu können, wesshalb ich auf die Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. G. Lunge in seinem Laboratorium eine neue Untersuchung über den Farbstoff des Fisetholzes ausführte.

Die folgende Untersuchung hat nun ergeben, dass das Fisetin nicht identisch ist mit Quercetin, dass entgegen der früheren Ansicht im Fisetholz neben dem gelben Farbstoff weder ein rother, noch ein brauner Farbstoff enthalten ist; dass vielmehr die Reactionen, aus denen man auf das Vorhandensein eines rothen und braunen Farbstoffes schloss, von einer Gerbsäure, wahrscheinlich Sumachgerbsäure, herrühren. Es findet sich nämlich der gelbe Farbstoff — das Fisetin — in Form seines Glycosides an Gerbsäure gebunden vor, die durch Säuren und Alkalien ausserordentlich leicht abgespalten wird, und durch ihre bekannte Veränderlichkeit an der Luft bald braune Oxydationsproducte liefert, welche sich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelrothbrauner Färbung lösen, kurz alle die Erscheinungen bedingen, die man der Anwesenheit eines rothen Farbstoffes zuschrieb.

Gerade die Anwesenheit der Gerbsäure und der braunen Oxydationsproducte, welche dem Farbstoff so ausserordentlich fest anhaften und die Reindarstellung desselben so sehr erschweren, mögen Grund davon gewesen sein, wesshalb einige Chemiker, die sich früher mit der Untersuchung des Fisetholzfarbstoffes beschäftigt haben, dieselbe ohne Erfolg aufgegeben haben.

Ueber das Vorkommen des Fisetins im Fisetholz.

Zur Untersuchung des Fisetins ging ich nicht direct vom Fisetholz aus, sondern benutzte, wie weiter unten ausgeführt, ein Extract des Farbholzes, das sogen. Cotinin. Als sich nun im Laufe der Untersuchung herausstellte, dass das Fisetin nicht identisch ist mit Quercetin, so erschien es von Interesse, auch sein Vorkommen im pflanzlichen Körper näher zu studiren, und ich erlaube mir nun diesen Theil der Untersuchung, trotzdem er zuletzt ausgeführt wurde, an den Anfang zu stellen.

Nach dem analogen Verhalten des Quercetins und des Fisetins hatte man grosse Berechtigung zu vermuthen, dass auch das letztere in Form eines Glycosides in der Pflanze vorkommen würde. Diese Vermuthung hat sich nun insofern als richtig herausgestellt, als das Fisetin wirklich in Form eines Glycosides im Farbholz vorhanden ist, aber nicht wie das Glycosid des Quercetins — das Quercitrin — als primäres Product, sondern in Form einer Gerbsäureverbindung, welche erst als Spaltungsproduct ein Glycosid liefert.

Aehnliche Verhältnisse sind zwar schon beobachtet worden; so führt Rigaud (Ann. Chem. Pharm. (1854) 90, 285) an, dass das Quercitrin der Quercitronrinde an die sogen. Quercitronsäure gebunden vorkomme, ferner erwähnt Loewe in einer Abhandlung über die Sumachgerbsäure (aus sicilianischem Sumach), dass dieselbe stets begleitet sei von geringen Mengen eines gelben Farbstoffes; aber soviel mir bekannt, ist bis jetzt keine Verbindung eines Glycosides mit Gerbsäure in so gut krystallisirtem und charakterisirtem Zustande isolirt worden. Ich möchte Verbindungen dieser Art als »Tannide« bezeichnen. Bekanntlich bilden die Blätter von Rhus cotinus ein ausgiebiges Material zur Darstellung des Sumaches, das Holz aber zur Darstellung des gelben Farbstoffes, und es kann daher nicht auffallen, dass in den Blättern sowohl vom Farbstoff, als im Stamme Sumachgerbsäure enthalten ist. Jener gelbe Farbstoff, welcher den Sumach begleitet, ist aber nicht, wie Loewe angiebt, Quercetin, sondern wie aus besagtem Grunde hervorgeht, Fisetin.

Glycosidgerbsäure des Fisetins oder Fustin-Tannid.

10 kg geraspeltes albaneser Fisetholz, das mir die Firma Nowak und Benda in Böhmen zur Verfügung gestellt hatte, wurden während 8 Stunden mit Wasser ausgekocht. Die gelbgefärbte Lauge zog ich dann ab und fällte die Verunreinigungen, nach Zusatz von Essigsäure, durch Hinzufügen von nicht zu viel Bleizuckerlösung aus. Das mit Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat wurde nun auf dem Dampfbade eingeengt und mit Kochsalz gesättigt, wodurch die Hauptmenge der beigemengten Gerbsäure in Form dunkler Flocken abgeschieden wurde. Das Filtrat schüttelte ich mit Essigäther aus, und dieser Auszug hinterliess, auf flachen Uhrgläsern verdunstet, eine schöne Krystallisation.

Die Krystalle waren aber noch mit geringen Mengen einer gelben, klebrigen Substanz verunreinigt und wurden deshalb wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Kochsalz gesättigt, mit Aether oder Essigäther ausgezogen und der ätherische Auszug zur Krystallisation gestellt. Die Krystalle, auf porösen Thonplatten gesammelt oder mit wenig Eisessig angerührt, vor der Pumpe abgesaugt und wiederholt mit wenig Aether abgespült, lieferten den Körper in anscheinend reinem Zustande.

Leider zeigten die Producte verschiedener Darstellung bei der Analyse oft erhebliche Abweichungen. Von vielen Analysen, die ich ausführte, will ich folgende erwähnen:

	I.	II.
C	53.07	53.90 pCt.
H	4.08	4.38 »

Dabei kann ich nicht verhehlen, dass ein Product sogar nur 50.68 pCt. Kohlenstoff und 3.47 pCt. Wasserstoff lieferte. Auf Grund dieser analytischen Daten eine Formel aufzustellen für eine so hochmolekulare Substanz, schien mir zu gewagt, umsomehr, da die Formel der Sumachgerbsäure noch nicht sicher bekannt ist und daher keine weitere Controle möglich gewesen wäre.

Das Tannid krystallisirt aus Essigäther in langen, gelblich weissen Nadeln. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und wird der wässrigen Lösung durch Aether und Essigäther leicht entzogen. Die wässrige Lösung giebt mit Ammoniak eine braune, mit Kali eine braunrothe Färbung. Auf Zusatz von Bleizucker entsteht eine weisse und auf Zusatz von Zinnchlorür eine weisse, bald in Gelb übergehende Fällung. Diese Niederschläge lösen sich leicht in Essigsäure auf. Salpetersaures Silberoxyd und Fehling'sche Lösung werden in der Hitze reducirt. Ueber 200° erhitzt zersetzt sich dieser Körper. Wird derselbe auf Uhrgläsern in wenig heissem Eisessig gelöst und nach Zusatz von Wasser sich selbst überlassen, so scheiden sich bald weisse, krystallinische Flocken des Glycosides aus, während die Mutterlauge braunrothe Färbung annimmt und die Reactionen der Sumachgerbsäure zeigt. Mit Alkalien und Mineralsäuren erwärmt zersetzt sich das Tannid ebenfalls und liefert neben braunen Zersetzungsproducten direct Fisetin, hierbei tritt ein eigenthümlicher, theeartiger (an Sumach erinnernder) Geruch auf.

Ein quantitativer Spaltungsversuch in Gerbsäure und das Glycosid und Zurückwiegen des letzteren wollte, wegen der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des Glycosides in Wasser, nicht gelingen.

Glycosid des Fisetins oder Fustin.

Ich möchte für das Glycosid den Namen »Fustin«, abgeleitet von Fustik vorschlagen, der auch hin und wieder für Fisetin gebraucht wurde. Das Fustin bildet sich, wie schon erwähnt, wenn das »Fustin-Tannid« mit Essigsäure erwärmt, nach Zusatz von etwas Wasser auf flachen Gefässen längere Zeit an der Luft stehen gelassen wird. Die sich abscheidende weisse Masse wird vor der Pumpe abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und drei bis vier mal aus heissem Wasser auskrystallisirt. Es stellt gelblich weisse, feine, silberglänzende Nädelchen dar, welche, auf 200° erhitzt, anfangen sich schwach zu bräunen und bei 218—219° unter Zersetzung schmelzen. Es ist reichlich löslich in heissem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in feinen Nädelchen aus, die leicht löslich sind in Alkohol und verdünnten Alkalien, wenig löslich in Aether. Das Glycosid giebt mit Bleizucker eine gelbe und mit Kupferacetat eine bräunlich gelbe Fällung. Zinnchlorür erzeugt ebenfalls einen gelben Niederschlag. Diese Fällungen lösen sich alle leicht in Essigsäure auf.

Mit Alkalien bräunt sich die wässrige Lösung des Glycosids, mit Ammoniak erst bei längerem Stehen. Eisenchlorid giebt eine schöne, grüne Färbung, die auf Zusatz sehr verdünnter Sodalösung über blauviolett in roth übergeht.

Es reducirt alkalische Kupferlösung und Silberlösung erst in der Hitze. Die Elementaranalyse des Glycosids zweier verschiedener Darstellungen hat folgendes Resultat ergeben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{12}O_5\equiv\equiv C_6H_{11}O_6 > O$ $C_{23}H_{12}O_5\equiv\equiv C_6H_{11}O_6$
	I.	II.	
C	62.70	62.77	62.70 pCt.
H	4.35	4.54	4.14 »

Um Aufschluss über die Natur der vorliegenden Verbindung zu erlangen, versuchte ich dieselbe zu spalten und die Spaltungsproducte zu bestimmen. Wird nämlich eine heissgesättigte wässrige Lösung des Glycosides mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so scheiden sich nach und nach aus der klaren Lösung reichliche Mengen gelber Nadeln ab, die nichts anderes sind als Fisetin. Die Zersetzung geht nur sehr langsam von Statten, selbst bei mehrtägigem Erhitzen auf dem Wasser bade war sie noch nicht vollständig, indem die Lösung trotz längerem Stehen stark gelb gefärbt blieb. Das abgeschiedene Fisetin wurde getrocknet und zurückgewogen, aber die gefundenen Zahlen blieben aus obigem Grunde einige Procente hinter den berechneten zurück. Aus demselben Grunde konnte der in Lösung gegangene Zucker nicht durch Titration mit Fehling'scher Lösung bestimmt werden, da ja, wie bereits erwähnt, auch der Farbstoff auf dieselbe einwirkt.

Wegen den geringen Mengen des Glycosides, die mir zur Verfügung standen, konnten bis jetzt weitere Spaltungsversuche, ebenso die Darstellung und Analyse des zweiten Spaltungsproductes — des Zuckers — nicht ausgeführt werden. Die grosse Aehnlichkeit des Fisetins mit dem Quercetin einerseits und die des Fustins mit dem Quercitrin anderseits, ebenso die Analyse des Glycosides lassen vermuthen, dass der Zucker beim Fustin wie beim Quercitrin Isodulcit sei. Bis jetzt wurden bei der Spaltung nur geringe Mengen eines süsslichen Syrups erhalten, woraus ich auf die glycosidartige Natur des Fustins schloss. Weitere Untersuchung wird vorbehalten.

Das durch Spaltung aus dem Glycosid erhaltene Fisetin wurde umkrystallisirt und analysirt. Es stimmt in der Zusammensetzung sowohl als in seinen Reactionen mit dem aus dem Extract dargestellten überein. Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Mittel für Fisetin aus Cotinin
C	63.57	63.36 pCt.
H	3.96	3.67 »

Darstellung des Fisetins, $C_{23}H_{10}O_3(OH)_6$.

Als Ausgangsmaterial zur Reindarstellung des eigentlichen Farbstoffes benutzte ich, wie bereits am Eingange erwähnt, das sog. Cotinin, ein Extract des Fisetholzes, das von Nowak und Benda von Prag in den Handel gebracht wird. Dieses Extract wird durch Ausziehen des geraspelten Fisetholzes mit ganz verdünnter Sodalösung erhalten (D. R.-P., Chem. Ind. 1878, 369.) Die Farbbrühe wird auf 1.0411 spec. Gewicht eingedampft und erkalten gelassen, wobei sich die anfangs klare Lösung trübt und reichlich Farbstoff niederschlägt, der dann abfiltrirt, getrocknet und als braungrünes Pulver in den Handel gebracht wird.

Dieses Product wurde während 6 Stunden mit starkem Alkohol, dem etwas Eisessig zugefügt war, ausgekocht, die dunkelbraune Lösung filtrirt, und nachdem ein Theil des Alkohols abdestillirt war, durch sehr vorsichtiges Hinzufügen von alkoholischer Bleiacetatlösung die Verunreinigungen ausgefällt. Da der Bleilack des reinen Farbstoffes in Essigsäure leicht, die Bleiverbindungen der Verunreinigungen aber schwerlöslich sind, so können die letzteren durch successiven Zusatz von Bleiacetat und Eisessig leicht abgeschieden werden, ohne dass man erhebliche Verluste an Fisetin zu befürchten hat. Man zieht von Zeit zu Zeit Proben und hört mit dem Zusatz von Bleizucker auf, sobald ein weiterer Zusatz desselben einen reinen, hochorangerothen Niederschlag erzeugt. Nach längerem Stehen wurde der schmutzigbraune Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und zur Vertreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffgases um ca. ½ Volumen eingeengt. Die heisse, alkoholische Lösung wurde hierauf mit dem doppelten Raumtheil siedenden Wassers versetzt und eine Stunde sich selbst überlassen. Aus der noch heissen, rothbraun gefärbten Flüssigkeit schied sich nun der Farbstoff in gelben Flocken aus, die auf einem Filter gesammelt und mehrmals mit heissem Wasser gewaschen, den Farbstoff in einem schon ziemlich reinen Zustande lieferten. Beim vollständigen Erkalten der braunen Mutterlauge schied sich noch wenig stark mit Gerbsäure verunreinigter Farbstoff ab, währenddem ein anderer Theil des Farbstoffes und die Hauptmenge der Gerbsäure gelöst ins Filtrat übergingen.

Der bei 100° getrocknete gelbe Niederschlag von rohem Fisetin wurde zur Reinigung in siedendem Alkohol gelöst, mit demselben Volumen siedenden Wassers versetzt und zur Abscheidung des Farbstoffes 24 Stunden stehen gelassen. Der krystallinische Absatz wurde nun abfiltrirt, wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen und diese Reinigungsmethode noch 3—4 mal wiederholt, bis die Mutterlauge nunmehr statt einer bräunlichen eine rein gelbe Farbe zeigte. In den

meisten Fällen wird diese Art der Reinigung zu einem reinen Producte führen; ist dies jedoch nicht der Fall, so wird dies sicher erreicht durch ein zweites Behandeln mit Bleizucker. Es möge hier noch bemerkt werden, dass man beim Fällen des Farbstoffes aus der alkoholischen Lösung nicht zu viel, und nur heisses Wasser verwenden soll, damit die Abscheidung allmählich und daher in grösseren Krystallindividuen vor sich gehe, da andernfalls der Farbstoff in so fein vertheiltem Zustande ausfällt, dass er wie Schwefelmilch durch die Poren des Filters dringt und sich nur schlecht filtrirt.

Das so gereinigte gelblichweisse Product wurde nun in heissem, 70procentigem Alkohol gelöst und durch sehr langsames Verdunsten der Lösung in kleinen, feinen Nädelchen erhalten.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

I und II waren aus Alkohol umkrystallirt und bei 130° bis zu constantem Gewicht getrocknet. III und IV wurden aus Essigsäure umkrystallisirt und bei 110° getrocknet. V und VI sind durch Spaltung des Acetylfisetins mit Schwefelsäure — bei Gelegenheit der directen Bestimmung der Acetylgruppen — zurückgewonnen worden. V wurde direct analysirt, VI nach 2maligem Umkrystallisiren aus Alkohol.

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	63.45	63.23	63.25	63.34	63.42	63.49	pCt.
H	3.39	3.62	3.78	3.79	3.69	3.77	»

Aus diesen analytischen Resultaten und denjenigen verschiedener Derivate berechnete ich die Formel des Fisetins zu $C_{23}H_{16}O_9$.

		Berechnet für $C_{23}H_{16}O_9$
C_{23}	276	63.30 pCt.
H_{16}	16	3.67 »
O_9	144	33.03 »
	436	100.00 pCt.

Die Bestimmung des Krystallwassers des aus Essigsäure krystallisirten Productes gab folgendes Resultat:

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $C_{23}H_{16}O_9 + 6H_2O$
20.36	19.98	19.85 pCt.

Eigenschaften des Fisetins.

Das Fisetin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, citronengelben Nädelchen, aus Essigsäure in sattgelben Krystallprismen mit 6 Molekülen Krystallwasser. Da sich der Farbstoff nur sehr langsam in heisser Essigsäure auflöst, so geht man am besten vom reinen

Fisetinbleilack aus, um schnell und bequem grössere Mengen krystallisirten Fisetins darzustellen. Derselbe wird leicht von wenig starker Essigsäure in der Wärme gelöst, und nach kurzem Stehen scheidet sich ein grosser Theil des Fisetins in Form von Krystallnadeln ab.

Das Fisetin ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in heissem Wasser, löst sich dagegen leicht in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton und Essigäther, schwer in Aether, Benzol, Petroläther und Chloroform. Die alkoholische Lösung, mit Wasser gefällt, zeigt einen schwach bitteren Geschmack. Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser durch anhaltendes Trocknen bei 110°, fangen weiter erhitzt bei 270° an sich zu bräunen und schmelzen noch nicht bei 360°. Auf dem Platinblech erhitzt schmilzt das Fisetin unter Zersetzung, bläht sich stark auf und hinterlässt eine schwer verbrennliche Kohle. Es sublimirt in mikroskopisch feinen Nädelchen unter theilweiser Verkohlung.

Die alkoholische Lösung des Fisetins giebt mit Bleizucker eine hoch orangerothe, in Essigsäure leicht lösliche Fällung, Zinnchlorür einen orangegelben Niederschlag und essigsaures Kupfer eine braune, in Essigsäure leicht lösliche Fällung. Eisenchlorid giebt schwarzgrüne Färbung, mit wenig Ammoniak entsteht ein schwarzer Niederschlag, der auf weiteren Zusatz mit rother Farbe in Lösung geht.

Concentrirte Säuren, sowie Ammoniak, ertheilen der nur schwach gelb gefärbten, alkoholischen Lösung eine sattgelbe Färbung. Rauchende Salpetersäure oxydirt das Fisetin zu Pikrinsäure und Oxalsäure. Von rauchender ca. 10proc. Schwefelsäure wird das Fisetin leicht aufgelöst unter Bildung einer schwerlöslichen Sulfosäure. Ebenso schwerlöslich ist das Kalk-, Baryt- und Bleisalz.

Fehling'sche Lösung wird in der Wärme unter Abscheidung von Kupferoxydul, Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels reducirt.

Aetzkali, sehr vorsichtig zu der alkoholischen Lösung von Fisetin hinzugefügt, erzeugt anfangs dunkel braunrothe Färbung; zugleich zeigt die Lösung eine stark dunkelgrüne Fluorescenz; bald wird die Flüssigkeit heller, die Fluorescenz verschwindet und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der durch weiteren Zusatz von Kali mit röthlichbrauner Farbe in Lösung geht. In verdünnter, alkoholischer Lösung und auf Zusatz kohlensaurer Alkalien hält sich die Fluorescenz längere Zeit, währenddem sie bei Anwendung von Aetzalkalien schnell verschwindet.

Das Absorptionsspectrum ist, wie bei den meisten gelben Farbstoffen, wenig charakteristisch.

Alle diese Reactionen wurden mit absolut reinem, aus dem Acetylproduct regenerirtem Fisetin ausgeführt. So ähnlich sie auch denen

des Quercetins sind, so lässt uns doch die procentische Zusammensetzung keinen Augenblick im Zweifel, dass hier ein von dem Quercetin verschiedener Körper vorliegt. Liebermann und Hamburger (diese Berichte XII, 1178) haben im Quercetin durchschnittlich gefunden:

$$C = 59.74 \text{ und } H = 3.55 \text{ pCt.}$$

und demselben, gestützt darauf und auf die quantitativen Spaltungsversuche des Quercitrins, die Formel $C_{24}H_{16}O_{11}$ gegeben. Als Mittel von 6 Analysen fand ich für das Fisetin 63.36 pCt. Kohlenstoff und 3.67 pCt. Wasserstoff und berechnete die Formel zu $C_{23}H_{16}O_9$.

Wie man sieht, unterscheidet sich die Formel des Fisetins von der des Quercetins durch einen Mindergehalt an CO_2, und es läge daher sehr nahe, das Quercetin als eine Carbonsäure des Fisetins aufzufassen, wenn sich nicht die Basicität des Fisetins und des Quercetins als gleichwerthig herausgestellt hätte und die Existenz eines Octacetylquercetins gegenüber dem Hexaacetylfisetin dafür sprechen würde, dass das Quercetin ein Dioxyderivat des Fisetins sei. Ich würde dies in der That für höchst wahrscheinlich halten, wenn nicht die für das Fisetin gefundenen Analysenzahlen, ebenso die der Derivate, mit Ausnahme des Acetylproductes, durchweg einen so niedrigen Kohlenstoffgehalt aufwiesen, dass ich die Formel $C_{24}H_{10}O_9$ für das Fisetin unmöglich annehmen konnte. Für die Annahme, dass das Quercetin ein Dioxyfisetin sei, würde ferner auch der Umstand sprechen, dass, wie Herzig gefunden hat (Monatsh. f. Chem. 5, 72), das Hexaäthylquercetin noch 2 Acetylgruppen aufzunehmen vermag, was beim Hexaäthylfisetin nicht der Fall ist.

Hexaacetylfisetin, $C_{23}H_{10}O_9(C_2H_3O)_6$.

Dasselbe wurde dargestellt, um daraus den Farbstoff durch Regeneration in absolut reinem Zustande zurück zu gewinnen, vor allem aber, um die Function der 9 Sauerstoffatome im Fisetinmolekül kennen zu lernen.

Zu seiner Darstellung wurde 1 Theil Fisetin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das noch flüssige Reactionsproduct wurde in das dreifache Volumen siedenden Wassers gegossen und nach dem Erkalten das abgeschiedene Acetylproduct auf einem Filter gesammelt, wiederholt mit heissem Wasser gewaschen und durch Auflösen in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Nach viermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt es feine, weisse Nädelchen dar, die einen constanten Schmelzpunkt von 200—201° zeigen. Es ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter

in Benzol und Essigäther und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder aus. Es löst sich dagegen leicht in Chloroform.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{23}H_{10}O_9(C_2H_3O)_8$
C_{35}	61.43	61.55	61.05 pCt.
H_{28}	4.19	4.25	4.07 »

Da aus der Elementaranalyse die Zahl der Acetylgruppen nicht mit Bestimmtheit zu entscheiden war, indem die durch eine Acetylgruppe bedingte Aenderung im Kohlenstoffgehalt nur 0.25 pCt., im Wasserstoffgehalt nur 0.05 pCt. beträgt, Unterschiede, die sich innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen bewegen, so musste zu deren Feststellung nach einer directen Bestimmungsmethode umgesehen werden. Ich versuchte dies auf verschiedene Weise zu erreichen, gelangte jedoch nur nach einem Verfahren zu einem befriedigenden Resultat.

Directe Bestimmung der Acetylgruppen.

1. Versuch. Die Verseifung wurde mit verdünntem Alkali vorgenommen. Circa 0.5 g Substanz wurden in einem Kölbchen aus böhmischem Glase 10 Minuten lang mit 100 ccm $^1/_5$ normalem Kali gekocht, bis sich alles Acetylproduct unter Verseifung gelöst hatte; alsdann säuerte ich zur Abscheidung des Fisetins die Lösung durch Zusatz von 100 ccm $^1/_5$ normaler Salzsäure an. Das Filtrat vom Fisetin wurde nun, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator mit $^1/_5$ normalem Alkali zurücktitrirt. Aus den verbrauchten ccm der $^1/_5$ normalen Alkalilösug hoffte ich nun, die von den Acetylgruppen herrührende Essigsäure berechnen zu können. Das Resultat war aber kein erfreuliches, indem das Kali bei der Verseifung den Farbstoff theilweise veränderte, sodass er sich aus der Lösung auch nach längerem Stehen nur unvollständig abschied und beim Zurücktitriren des Filtrates mit Kali durch den Uebergang der gelben Farbe in braun den Endpunkt der Titration sehr unsicher machte.

2. Versuch. Ein besseres Resultat lieferte die Verseifung des Acetylproductes mit starker Schwefelsäure und Zurückwägen des Fisetins, wie sie Liebermann[1]) beim Acetylquercetin in Anwendung gebracht hat.

1 g Substanz wurde in einem kleinen Kölbchen, dessen doppelt durchbohrter Kork einerseits mit einer Barytwasser enthaltenden Peligot'schen Röhre, anderseits mit einem Scheidetrichter versehen war, aus welchem 10 ccm Schwefelsäure vom specifischen Gewichte

[1]) Diese Berichte XVII, 1680.

1.55 zugegeben wurden, ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit fügte ich die 10 fache Menge Wasser hinzu, und erhitzte 2—3 Stunden weiter. Nach 12 stündigem Stehen wurde das abgeschiedene Fisetin durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filterchen filtrirt, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Abscheidung des Farbstoffes war eine sehr vollkommene, und das Filtrat zeigte kaum eine Spur von Gelbfärbung.

I. 1.1052 g des bei 110° getrockneten Acetylproductes lieferten 0,6930 g bei 110° getrocknetes Fisetin.

II. 1.4416 g Acetylfisetin ergaben 0.9053 g bei 110° getrocknetes Fisetin, oder in Procenten

Gefunden		Berechnet
I.	II.	für $C_{33}H_{10}O_9(C_2H_3O)_6$
62.73	62.79	63.37 pCt.

Diese Uebereinstimmung lässt uns keinen Augenblick im Zweifel, dass hier ein Hexaacetylproduct vorliegt, indem ein Pentacetylderivat 67.49 pCt. und ein Heptaacetylderivat 59.72 pCt. Fisetin verlangen würde.

Zur Controle versuchte ich nun noch im Filtrate vom Fisetin die Essigsäure direct zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeit aus der Peligot'schen Röhre, die zur Aufnahme etwa entweichender Essigsäuredämpfe diente, mit dem Filtrat vereinigt und die Lösung zur Entfernung der Schwefelsäure unter Zuhülfenahme von Phenolphtalein mit reinem Barythydrat genau neutralisirt. Im Filtrate vom Baryumsulfat musste nun alle Essigsäure des Acetylfisetins als Baryumacetat vorhanden sein, in welchem jetzt das Baryum nach gewohnter Methode als Baryumsulfat bestimmt wurde. Wegen der schwierigen Auswaschbarkeit des Baryumsulfates fielen die Resultate um 1½—2 pCt. zu niedrig aus; immerhin deuten auch sie unzweifelhaft auf ein Hexaacetylproduct.

Durch die Existenz eines Hexaacetylderivates wird bewiesen, dass im Fisetinmolekül mindestens 6 Hydroxylgruppen vorhanden sind, und da durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid meist eine Acetylirung sämmtlicher Hydroxyle erreicht wird, so darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Fisetin im Molekül 6 Hydroxylgruppen und nicht mehr enthält. Was den 3 übrigen Sauerstoffatomen im Fisetinmolekül für eine Function zukommt, müssen weitere Untersuchungen lehren.

Ein Carbonylsauerstoff in Form einer Aldehyd- oder Ketongruppe scheint nicht vorhanden zu sein, indem es weder durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin, noch durch die des Chlorhydrates gelingen wollte, ein stickstoffhaltiges Product zu erhalten. Ebenso lieferte ein

Versuch, das Fisetin mit Hülfe von Alkohol und Salzsäuregas zu esterificiren, ein negatives Resultat, was für das Nichtvorhandensein einer Carboxylgruppe sprechen würde.

Hexabenzoylfisetin, $C_{23}H_{10}O_9\,(C_6H_5CO)_6$.

Dieser Körper wurde erhalten durch 6 stündiges Erhitzen von 1 Theil Fisetin mit 7 Theilen Benzoësäureanhydrid im Oelbade auf 170°. Zur Entfernung der Benzoësäure und des überschüssigen Anhydrids wurde das Reactionsproduct wiederholt mit heissem Wasser gewaschen, der resultirende Fisetinester in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gelöst, mit Thierkohle entfärbt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform und Alkokol rein erhalten.

Das Hexabenzoylfisetin stellt weisse, feine, verfilzte Krystallnädelchen dar, die den Schmelzpunkt von 184—185° zeigen. Es ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in Essigäther und sehr leicht löslich in Chloroform. Es lässt sich durch concentrirte Mineralsäuren und sehr leicht durch verdünnte Alkalien unter Rückbildung des Farbstoffes verseifen.

Die Elementaranalyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{10}O_9\,(C_6H_5CO)_6$
C	73.39	73.58 pCt.
H	3.80	3.77 »

Durch mehrstündiges Erhitzen des Farbstoffes mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade und Reinigung des Productes erhielt ich einen dem oben beschriebenen sehr ähnlichen Körper, der aber den Schmelzpunkt von 194—195° zeigte und wahrscheinlich — worauf der höhere Schmelzpunkt hinweist — ein weniger hoch benzoylirtes Product darstellt.

Aethyläther des Fisetins, $C_{23}H_{10}O_9\,(C_2H_5)_6$.

Das Hexaaethylfisetin bildet sich nach der gewöhnlichen Aetherificirungsmethode, nämlich durch Einwirkung von Jodäthyl und Kali auf Fisetin.

Eine concentrirte heisse Lösung von Fisetin in absolutem Aethylalkohol wurde mit 10 Molekülen alkoholischem Kali und einem Ueberschuss von Jodäthyl während 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Verlauf dieser Zeit verjagte ich den grössten Theil des Alkohols, versetzte den Rückstand mit Wasser und behandelte die ausgeschiedenen Flocken zur Entfernung des Jodkaliums auf dem Filter mit Wasser. Der Rückstand wurde alsdann in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gereinigt. Nach längerem Stehen der alkoholischen

Lösung schieden sich lange, gelbe, strahlig gruppirte Nadeln aus, die nach viermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol einen constanten Schmelzpunkt von 106—107° und einen Erstarrungspunkt von 92° zeigten. Neben diesem schön krystallisirten Körper bilden sich aber noch erhebliche Mengen einer gelben, harzigen Substanz, die einen eigenthümlichen Geruch besitzt und die Krystallisation sehr erschwert.

Der Aether bildet lange, blassgelbe Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. auflösen. Die Lösungen zeigen nicht mehr die üblichen Reactionen des Fisetins. Der Aether ist unlöslich in Alkalien. Für sich erhitzt, destillirt er unter theilweiser Zersetzung.

Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

		Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{10}O_9(C_2H_5)_6$
		I.	II.	
C_{35}	420	69.42	69.55	69.54 pCt.
H_{40}	40	6.66	6.68	6.62 »
O_9	144	—	—	— »
	604			

Hexamethylfisetin, $C_{23}H_{10}O_9(CH_3)_6$.

Der Hexamethyläther des Fisetins wurde auf ganz analoge Weise wie das Aethylderivat dargestellt, durch Erhitzen von einer methylalkoholischen Lösung von Fisetin mit 10 Molekülen Kalihydrat und einem Ueberschuss von Jodmethyl am Rückflusskühler. Auch hierbei bildet sich neben dem Aether eine schmierige Substanz, deren Anwesenheit um so unangenehmer hervortrat, als schon geringe Mengen derselben genügten, um die Krystallisation des Methyläthers vollständig aufzuheben. Die Reinigung gelang jedoch leicht, indem ich die Masse mit Ligroïn extrahirte, worin sich der Aether fast völlig frei von der Schmiere löste.

Aus der alkoholischen Lösung schied sich nun der Aether zunächst in kugeligen Aggregaten, nach wiederholtem Umkrystallisiren in blassgelben Nadeln ab, die den Schmelzpunkt von 152—153° zeigten. Die übrigen Eigenschaften stimmen mit denen des Aethyläthers überein.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

		Gefunden	Berechnet für $C_{23}H_{10}O_9(CH_3)_6$
C_{29}	348	66.82	66.92 pCt.
H_{28}	28	5.39	5.36 »
O_9	144	—	— »
	520		

Salze des Fisetins.

Um die Basicität des Fisetins kennen zu lernen, wurde das Natriumsalz analysirt. Auf die Analyse der Metalllacke verzichtete ich, weil dieselben keine constante Zusammensetzung besitzen. Wird z. B. die Bleiverbindung mit Wasser gewaschen, so fliesst das Waschwasser stets gelb ab, ebenso geht beim Trocknen dieser orangerothe Niederschlag in eine missfarbige Masse über.

Fisetinnatrium, $C_{23}H_{14}O_9Na_2$.

Wird Fisetin in einer bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gesättigten Sodalösung in der Wärme aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten das Natriumsalz in Form sehr schöner, gelber, glänzender Krystallnadeln aus. Man verwendet hierzu am besten feuchtes (durch Fällung der alkoholischen Lösung mit Wasser erhaltenes) Fisetin, da sich dasselbe in der Soda schnell unter Gasentwicklung auflöst, was hier von Wichtigkeit ist. Bei längerem Erhitzen des Fisetins mit Sodalösung tritt nämlich eine solche Veränderung ein, dass die erkaltende Lösung, statt eines krystallisirten Salzes, eine dicke Gallerte abscheidet. Die Fisetinnatriumkrystalle wurden vor der Pumpe schnell abgesaugt, 4 Mal mit wenig Wasser gewaschen, und dann durch mehrtägiges Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Salz ist sehr zersetzlich, und färbt sich beim Trocknen schwarzgrün. Wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie wegen seiner Veränderlichkeit an der Luft ist dieser Körper sehr schwer frei von anhaftender Soda zu bekommen. Von mehreren Analysen, die von diesem Salze ausgeführt worden sind, stimmten alle mehr oder weniger auf eine Dinatriumverbindung.

2 Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet für $C_{23}H_{14}O_9Na_2$
	I.	II.	
Na	9.29	9.81	9.58 pCt.

Ganz auf dieselbe Weise bildet sich das Kaliumfisetin, wenn man in einer concentrirten Pottaschelösung Fisetin in der Wärme löst. Beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz in Form gelber Nadeln aus. Das Kaliumfisetin ist noch zersetzlicher und löslicher wie das Natriumsalz.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Fisetin.

Ich versuchte zunächst das Fisetin durch weniger tiefgreifende Reactionen zu spalten, als sie die Kalischmelze bei ähnlichen Substanzen bewirkt, indem ich verdünnte Lösungen von Aetzkali, Pottasche und Aetzbaryt unter Druck bei ca. 150° einwirken liess. Das Resultat

war aber kein befriedigendes, indem sich unter diesen Umständen bereits ein Theil der Substanz tiefgreifend zersetzte, währenddem ein anderer Theil unverändert zurückblieb. Es blieb daher nichts anderes übrig als die Kalischmelze auszuführen.

Zu diesem Zweck wurden 30 g Fisetin in eine siedende Lösung von 90 g Aetzkali in 100 ccm Wasser eingetragen, die Lösung in einer Silberschale eingedampft und die schäumende, dunkelrothe Lösung während 20 Minuten geschmolzen, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Säure nicht mehr flockig gefällt wurde. Alsbald wurde die Schmelze mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure neutralisirt und mit Aether, dem ca. $^1/_4$ Volumen Alkohol zugesetzt war, ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess einen braunen Rückstand, der alsbald krystallinisch erstarrte. Derselbe wurde in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleizucker gefällt und der weisse Niederschlag abfiltrirt.

Das Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten einen röthlichen Syrup von Phloroglucin, zu dessen Nachweisung ich mich mit einigen qualitativen Reactionen und der Schmelzpunktbestimmung begnügte. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt zwischen 205—206° und stimmt auf Phloroglucin.

Zur Gewinnung der Protocatechusäure habe ich den Bleiniederschlag in heissem Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelblei hinterliess beim Eindampfen eine reichliche Krystallisation von Protocatechusäure, welche, durch wiederholte Krystallisation und mit Hülfe von Thierkohle gereinigt, in Form weisser Krystallnadeln erhalten wurde, mit dem Schmelzpunkt von 199—200°. Protocatechusäure bildet sich bei der Kalischmelze in reichlicher Menge, während die Ausbeute an Phloroglucin eine verhältnissmässig geringe ist.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6O_4$
C_7	54.79	54.54 pCt.
H_6	3.97	3.90 »

Schliesslich möchte ich noch die Einwirkung von Natriumamalgam auf Fisetin erwähnen.

Reduction von Fisetin vermittelst Natriumamalgam.

In alkalischer Lösung wirkt Natriumamalgam ähnlich zersetzend auf Fisetin ein, wie schmelzendes Kali, nämlich unter Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure.

Ganz anders, aber auch wieder analog wie beim Quercetin, verläuft die Reaction in saurer Lösung. In eine concentrirte mit Schwefel-

säure versetzte Lösung von Fisetin in Alkohol wurde nach und nach die dreissigfache Menge Natriumamalgam eingetragen, wobei die Lösung alsbald eine prachtvoll purpurrothe Färbung annahm. Die Reduction wurde einige Stunden auf dem Wasserbade unterhalten; alsdann destillirte ich den grössten Theil des Alkohols ab und schied durch Zusatz von Wasser das Reductionsproduct in braunen Flecken aus. Diese wurden vor der Pumpe abgesaugt und durch Waschen mit Wasser gereinigt. Dieser Körper löst sich mit schön rother Farbe in Alkohol, giebt mit Bleizucker eine grüne Fällung und durch Zusatz von Aetzkali eine prachtvoll grüne, bald verschwindende Färbung.

Bis jetzt gelang es mir noch nicht, diesen Körper krystallisirt zu erhalten. Er oxydirt sich leicht an der Luft, besonders leicht in alkalischer Lösung unter Rückbildung von Fisetin.

Weitere Untersuchung des Fustintannids, des Fustins, des Fisetins und der daraus zu erhaltenden Derivate wird vorbehalten [1]).

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

363. V. Merz und C. Ris: o- und p-Nitranilin aus den entsprechenden Nitrophenolen.

(Eingegangen am 19. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

A. *o*-Nitranilin.

Bildungsweisen des Orthonitranilins sind mehrere bekannt. Dieser Körper entsteht bei einer partiellen Reduction des Orthodinitrobenzols [2]), auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf eben dieselbe Substanz [3]), ferner auf das Orthobromnitrobenzol [4]) und das Orthonitranisol [5]). Noch am besten lässt er sich, nach Nietzki und Benkiser [6]), aus dem sulfonirten, dann nitrirten Acetanilid mit Salzsäure darstellen.

---

[1]) Zum Schluss erlaube ich mir, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. Dr. G. Lunge, für den wissenschaftlichen Rath, an dem er es bei der Ausführung dieser Arbeit nie fehlen liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

[2]) Rinne u. Zincke, Diese Berichte VII, 1374.

[3]) Laubenheimer, ibid. XI, 1155.

[4]) Walker u. Zincke, ibid. V, 114.

[5]) Salkowski, Ann. Chem. Pharm. 174, 278.

[6]) Diese Berichte XVIII, 296.

Immerhin erheischt aber die Abspaltung der Sulfogruppe [1]) das Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr und zwar mit einem sehr grossen Ueberschuss an concentrirter Salzsäure (das zehnfache Gewicht). Und dadurch wird dieses Verfahren, wo es auf grössere Mengen des Orthonitranilins ankommt, doch etwas mühsam.

Nach Salkowski (l. c.) geht das *o*-Nitranisol mit viel überschüssigem wässerigem Ammoniak erst gegen 200° in *o*-Nitranilin über; nebenbei entsteht kohleartige Substanz.

Ob nun das wässerige Ammoniak beim Erhitzen unter Verschluss nicht auch auf das so leicht zugängliche *o*-Nitrophenol selbst einwirkt, scheint noch unerforscht zu sein.

Wir erhitzten zunächst 3 g *o*-Nitrophenol mit 20 ccm 35 procentigem Salmiakgeist 7 Stunden auf circa 190°. Druck fand sich im Versuchsrohr nicht vor. Dasselbe umschloss eine dunkelgelbrothe, fast schwarze Flüssigkeit mit einer dunklen, pulverigen Ausscheidung und feinen, offenbar helleren Krystallnadeln. Die abfiltrirten und oberflächlich abgewaschenen festen Theile wurden am Rückflusskühler mit Wasser erhitzt, wobei ein amorpher, kohleartiger Körper zurückblieb. Aus dem gelben, heissen Filtrat krystallisirten, büschlig geordnet, lange, licht orangefarbene Nadeln, welche direct und nach wiederholter Krystallisation bei 71° schmolzen. Die Krystalle lösten sich kaum in Lauge, leicht in concentrirten Säuren und destillirten mit Wasser leicht über.

Da Aether, wie ein Versuch zeigte, das Nitrophenol seiner Lösung in überschüssigem Ammoniak kaum spurweise entzieht, so wurden die verschiedenen Mutterlaugen zusammen mit Aether ausgeschüttelt und dieser, nach vorherigem Trocknen mit Chlorcalcium, abdestillirt. Die zurückgebliebene feste Substanz schoss aus warmem Wasser in Nadeln an, welche den oben beschriebenen Krystallen durchaus glichen, so auch bei 71° schmolzen.

Nach diesem Schmelzpunkt und den erwähnten Eigenschaften überhaupt musste *o*-Nitranilin vorliegen, was die Ermittelung des Stickstoffgehalts durchaus bestätigte.

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	20.29	20.42 pCt.

---

[1]) Nietzki erwähnt l. c. beiläufig: »Die Abspaltung der Sulfogruppe wurde zuerst von Merz u. Weith (Diese Berichte III, 196) an der α-Naphtalinsulfosäure beobachtet«.

Diese Angabe bedarf jedoch einer Modification, weil eine derartige Abspaltung schon vier Jahre früher (Zeitschr. für Chem. 1867, 434) nachgewiesen wurde — und zwar an der Benzolmonosulfosäure, Phenolmonosulfosäure und Phenoldisulfosäure.

Ausbeute an nahezu reinem *o*-Nitranilin 1.4 g, wovon 1.2 g erste Krystallisation aus Wasser und 0.2 g Aetherextract, d. s. zusammen 46 pCt. vom Gewicht des *o*-Nitrophenols.

Letzteres war ganz verschwunden. Durch überschüssige Salzsäure entstand im Filtrat vom festen Röhreninhalt zwar eine geringe, dunkle, pulverige Fällung, aber weder der charakteristische Geruch des *o*-Nitrophenols trat auf, noch liess sich solches durch Aether ausziehen.

Die in beträchtlicher Menge neben dem Nitranilin erhaltene kohleartige Substanz war vielleicht nur in Folge zu hoher Temperatur entstanden. Daher wurden bei einem zweiten Versuch 3 g *o*-Nitrophenol und wieder 20 ccm 35procentiges Ammoniak während 12 Stunden auf nur 140—150° erhitzt. Wirklich enthielt jetzt das Versuchsrohr feine Nadeln ohne beigemischte dunkle Substanz. Die Ausbeute an *o*-Nitranilin (Darstellungsverfahren wie früher) betrug aber nur 0,6 g, beziehungsweise 20 pCt. vom Gewicht des *o*-Nitrophenols. Noch intactes Nitrophenol war reichlich vorhanden.

Unter solchen Umständen erschien es zweckmässig, bei etwa 160 bis 170° zu operiren. Dies ist auch wohl die beste Temperatur. Dunkle, kohleartige Substanz trat zwar immer etwas auf, aber trotzdem liess sich das *o*-Nitranilin in genügender Ausbeute erhalten. Meistens übrigens wurde die Nitrobase (nahezu rein) in einer Operation durch erschöpfendes Ausschütteln des Rohrinhalts mit Aether u. s. w. gesondert, dann über Schwefelsäure und Paraffin bis zu constantem Gewicht gestellt. Diese Extraction gelingt, soweit ein Controllversuch zeigt, ohne vielen Verlust; auf 1 g in überschüssigem Salmiakgeist gelöste oder vertheilte Nitroverbindung wurden 0.95 g zurückerhalten. Beim Ausäthern entsteht übrigens gewöhnlich eine hartnäckige, sehr bemühende Emulsion; doch durch etwas zugefügten Weingeist wird sie gehoben.

Näheres über die mehrfach variirten Versuche kann aus nachstehender Tabelle, in welcher auch schon besprochene Resultate übersichtshalber mitaufgenommen sind, ersehen werden:

(Siehe die Tabelle auf Seite 1752.)

Zu Versuch III sei nachgetragen, dass in die Mutterlauge der nach 16 stündigem Erhitzen abgeschiedenen Nitrobase bis zur Sättigung wieder Ammoniakgas geleitet, dann das Erhitzen mit gleicher Zeitdauer wiederholt wurde. Die erste Operation ergab 1,8, die zweite 0,2 g *o*-Nitranilin.

Die Hauptreaction bei 160—170° vollzieht sich in den ersten 8 Stunden, und dürfte länger als 16 Stunden zu erhitzen in der Regel nicht entsprechenden Vortheil haben. Doch wurden bei Versuch IV 20 pCt. des angewandten Nitrophenols zurückerhalten; andere Male war die Menge augenscheinlich viel geringer.

Versuchsnummer	Stunden	Temp.	*o*-Nitrophenol	Ammoniak ccm Procentgehalt	*o*-Nitroanilin	Desgl. in Gewichtsprocenten des *o*-Nitrophenols
I	7	190°	3	$^{20}/_{35}$	1.4	46
II	12	140–150°	3	id	0.6	20
III	16	160–170°	3	id	2.0	67
IV	id	id	6	id	3.4	57
V	id	id	12	id	7.2	60
VI	id	id	12	id	8.0	67
VII	id	id	20	id	8.0	40
VIII	id	id	18	$^{30}/_{35}$	11.0	61
IX	8	id	6	$^{20}/_{35}$	2.5	41
X	16	id	6	$^{20}/_{26}$	3.6	60
XI	id	id	3	$^{20}/_{17}$	1.0	33
XII	id	id	6	id	2.2	37

Bei 6 und 12 g *o*-Nitrophenol auf 20 ccm 35proc. Ammoniak (IV, V und VI) fiel die relative Ausbeute an Nitrobase noch ungefähr ebenso aus wie mit nur 3 g, aber bei 20 g erfolgte starke Abnahme und entstand viel mehr kohleartige Substanz.

Ganz verwandter Art war das Resultat mit blos 17proc. Ammoniak an Stelle des 35proc. (Versuch XII ergab 3.2 g kohleartige Substanz), wogegen 26proc. Ammoniak (X) noch wie das 35proc. wirkte.

Nicht unerwähnt bleibe, dass die Versuchsröhren, auch bei reichlich gebildeter dunkler Substanz, entweder gar keinen oder aber nur sehr geringen Druck enthielten.

Versuche, um das *o*-Nitranilin im offenen Gefäss durch Erhitzen von mit Kieselguhr vermischtem *o*-Nitrophenol im trockenen Ammoniak darzustellen, führten nicht zum Ziel. Der Kolben bedeckte sich im obern Theil sehr bald dicht mit dem scharlachrothen, blätterig krystallinischen Ammoniumsalz des *o*-Nitrophenols.[1]) Nitranilin war nicht nachzuweisen.

---

[1]) Dieser Körper scheint noch unbekannt zu sein. Eine Stickstoffbestimmung ergab 17.66, statt für die Formel $C_6H_4{<}^{NO_2}_{ONH_4}$ berechneter 17.95 pCt. Das sehr veränderliche Salz verliert sein Ammoniak über Schwefelsäure, schon an der Luft und im Contact mit Wasser.

Gleich erfolglos wurde versucht, aus dem *o*-Nitrophenol in kochender Cumollösung mit Ammoniak *o*-Nitranilin zu erhalten. Auch hier machte sich die grosse Flüchtigkeit des Nitrophenols beziehungsweise dessen Ammoniumsalzes störend geltend.

Da das *o*-Nitranilin ein sehr geschätztes Ausgangsmaterial zu manchen andern Körpern bildet, so war im Hinblick auf die eventuelle Darstellung beträchtlicher Mengen, also im Autoclaven, von Interesse, auszumitteln, wie sich das *o*-Nitrophenol in concentrirter ammoniakalischer Lösung zu Metallen, vor allem auch zu Eisen und Kupfer verhält.

1.85 g feines Eisendrahtnetz wurden mit 3 g *o*-Nitrophenol und 15 ccm 35proc. Ammoniak 8 Stunden, andererseits 4.25 g kleine Eisennägel mit 6 g der Nitroverbindung und 20 ccm obigen Ammoniaks 16 Stunden auf 160—170° erhitzt, aber das Gewicht des Eisens blieb unverändert, und liess sich irgendwelche Beeinflussung der Nitranilinbildung überhaupt nicht erkennen.

2.8 g Kupferdrahtnetz verloren dagegen bei 8stündigem Erhitzen mit 3 g *o*-Nitrophenol und 15 ccm 35proc. Ammoniak 0.8 g; auch hatte sich der Rohrinhalt stark verschmiert. Nitrophenol war nicht mehr vorhanden, aber trotzdem nur sehr wenig Nitranilin mit Aether auszuziehen.

Noch schädlicher als Kupfer wirkte, wie vorauszusehen, das Zink.

Nach diesen Erfahrungen muss sich das *o*-Nitrophenol im eisernen Autoclaven auf Nitranilin verarbeiten lassen. Gleiche Brauchbarkeit besitzt ohne Zweifel ein im Innern complet emaillirter Autoclav. Autoclaventheile aus Kupfer, aus einer kupfer- oder zinkhaltigen Legirung sind, innerhalb des Bereichs vom Nitrophenol und Ammoniak, als nicht statthaft zu erachten.

B. *p*-Nitranilin.

Nach Salkowski wirkt Ammoniak auf das *p*-Nitranisol leichter ein als auf die isomere Orthoverbindung. Bezüglich der entsprechenden Nitrophenole gilt das Gegentheil.

Beim 16stündigen Erhitzen von 3 g *p*-Nitrophenol mit 20 ccm 35proc. Ammoniak auf 140—150° trat keine Reaction ein. Als die Temperatur mit gleicher Zeitdauer auf 160—170° erhöht wurde, fanden sich im Versuchsrohr neben dunkelgelber Lösung und wenig schwarzem Pulver hellgelbe, lange Nadeln, welche sich nicht in Lauge, aber leicht in Säuren lösten und nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser den Schmelzpunkt des *p*-Nitranilins, 145°, zeigten.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Nitrobase u. s. w., schliesslich Krystallisation aus Weingeist, erhielten wir schwach hell-

gelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 208°. Nach Rudnew [1]) schmilzt das *p*-Nitracetanilid bei 207°.

Ohne Zweifel war also aus dem *p*-Nitrophenol *p*-Nitranilin entstanden.

Durch Aetherextraction wurde aus den verschiedenen Mutterlaugen von der Darstellung des *p*-Nitranilins eine neue Partie desselben erhalten. Gesammtausbeute gut 0.5 g beziehungsweise 17 pCt. vom Gewicht des *p*-Nitrophenols.

Letzterer Körper kam in den mit Aether extrahirten ammoniakalischen Lösungen reichlich noch vor.

Mit Rücksicht hierauf wurde der obige Versuch c. p. bei 190 bis 200° wiederholt. Das Versuchsrohr umschloss jetzt ausser dunkler Flüssigkeit reichlich schwarzes Pulver und sehr viele Krystallnadeln. Nach oben mitgetheiltem Verfahren wurden 1.7 g *p*-Nitranilin isolirt. Nitrophenol fand sich nicht mehr vor.

Bei Anwendung von 6 g *p*-Nitrophenol auf 20 ccm 35proc. Ammoniak, übrigens gleicher Temperatur und Versuchsdauer, bildete sich ein förmlicher Brei aus Krystallnadeln.

Ausbeute an Nitranilin 3.5 g gleich 58 Gewichtsprocent des *p*-Nitrophenols. Bei vorerwähntem Versuch waren es 57 pCt.

Nitrophenol wiederum ganz verschwunden.

Da sich das *p*-Nitranilin auch auf anderem Wege gleich bequem oder bequemer darstellen lässt, so ist auf eine weitere Verfolgung der Ausbeuteversuche verzichtet worden.

Dagegen soll das Verhalten noch anderer als der hier besprochenen Nitrophenole zu Ammoniak ermittelt werden.

Wie sich übrigens zeigte, reagiren das *o*- und *p*-Nitrophenol auch leicht mit dem Phenylhydrazin [2]) unter stromweiser Gasentwicklung und Bildung farbloser, krystallisirter Verbindungen.

Zürich, Juni 1886. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Zeitschr. für Chem. 1871, 202.

[2]) Auf meinen Wunsch hat Herr Andrew Barr die Untersuchung dieser chemischen Processe übernommen. V. Merz.

364. C. A. Martius: Ueber eine neue Klasse von Azofarbstoffen.

(Eingegangen am 24. Juni.)

In der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft am 21. Juni wurde eine Abhandlung des Hrn. Dr. Lange verlesen, welche im Wesentlichen Beobachtungen enthält, die uns bereits seit einem Jahre bekannt und sowohl in Deutschland wie in verschiedenen anderen Ländern durch Patentanmeldungen resp. Patente, von denen das erste bereits am 28. August vorigen Jahres angemeldet wurde, unter Schutz gestellt sind.

Um uns und unseren Mitarbeitern auch die wissenschaftliche Priorität auf diesem Gebiete zu sichern, erlaube ich mir im nachstehenden, die wesentlichen Beobachtungen, wie wir sie in den Patenten niedergelegt haben, mitzutheilen.

In dem deutschen Patente 28753 ist angegeben, dass bei der Darstellung desjenigen Azofarbstoffs, welcher durch Combination von Tetrazodiphenylsalzen mit Naphtionsäure entsteht, die Mischung der beiden Componenten längere Zeit stehen muss. Diese Vorschrift beruht auf der Beobachtung, dass bei der Einwirkung von 1 Molekül der Tetrazoverbindung auf 2 Moleküle naphtionsaures Natron nicht sofort der Farbstoff, sondern zunächst ein Zwischenproduct entsteht, gebildet aus 1 Molekül Tetrazodiphenyl und 1 Molekül Naphtionsäure, welches erst nach längerer Zeit auf das zweite Molekül Naphtionsäure reagirt.

Analog wie die Naphtionsäure verhalten sich auch die anderen in dem Patent 28753 erwähnten Amine und Amidosäuren.

Wir haben weiter beobachtet, dass die soeben beschriebene Reaction ganz allgemein überall da stattfindet, wo Tetrazodiphenylsalze, Tetrazoditolylsalze oder Tetrazodixylylsalze auf Amine, Phenole oder deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren reagiren.

In allen diesen Fällen verbindet sich stets 1 Molekül der Tetrazoverbindung zunächst nur mit 1 Molekül der genannten Körper.

Da nun das so erhaltene erste Product, welches noch eine reactionsfähige Diazogruppe enthält, wieder von neuem mit einem Amin oder Phenol in Reaction treten kann, so hat uns diese Erwägung auf den Gedanken gebracht, durch Combination dieses Zwischenproductes mit 1 Molekül eines von dem zuerst angewandten verschiedenen Amins oder Phenols gemischte Azofarbstoffe zu erzeugen. Wir hofften dadurch in die Lage zu kommen, das Tetrazodiphenyl mit zwei verschiedenen Molekülen von Aminen oder Phenolen, oder gleichzeitig mit Aminen und Phenolen zu neuen Farbstoffen zu combiniren.

Durch zahlreiche Versuche, welche wir nach den verschiedensten Richtungen angestellt haben, sind unsere Voraussetzungen bestätigt worden.

Das allgemeine Verfahren zur Darstellung dieser neuen Klasse von Azofarbstoffen besteht also darin, dass man 1 Molekül einer Tetrazoverbindung zunächst mit 1 Molekül eines Amins oder Phenols resp. deren Sulfosäuren oder Carbonsäuren combinirt und das sich bildende Zwischenproduct auf ein weiteres Molekül eines von dem zuerst angewandten verschiedenen Amins, Phenols u. s. w. einwirken lässt.

Diese Zwischenproducte lassen sich vermöge ihrer Unlöslichkeit in Wasser in der Regel leicht isoliren und zersetzen sich ihrer Zusammensetzung gemäss beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff.

Wir haben diese neuen Farbstoffe als gemischte Azofarbstoffe bezeichnet, um anzudeuten, dass dieselben aus einer Tetrazoverbindung mit je zwei ungleichartigen Molekülen von Aminen, Amidosulfosäuren, Phenolen oder Phenolsulfosäuren erhalten werden.

Dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei den substituirten Benzidinen resp. Toluidinen.

Das methoxylirte, resp. äthoxylirte Benzidin z. B. liefert ebenso wie das Benzidin selbst gemischte Azofarbstoffe von dem beschriebenen Typus.

365. W. Brömme: Ueber Metacyanbenzoësäure.

(Eingegangen am 24. Juni.)

Aus dem neuesten Hefte der Berichte (No. 10) ersehe ich, dass Hr. Gustav Müller in Berlin einige Derivate der Metacyanbenzoësäure dargestellt hat. Daher erlaube ich mir mitzutheilen, dass ich mit einer eingehenden Untersuchung dieser Säure beschäftigt bin. Ich habe bereits folgende Körper dargestellt und analysirt: Das Silber-, Baryum-, Calcium- und Zinksalz, den Methyl- und Aethyläther, das Amid der Säure; das Amidoxim; das Platindoppelsalz und das Schwefelwasserstoffadditionsproduct. Ich setze diese Untersuchungen fort und werde sie demnächst in den Berichten veröffentlichen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, den 23. Juni 1886.

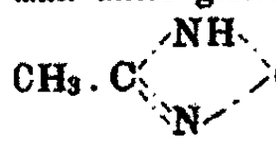
366. P. Boessneck: Ueber Acetylorthotoluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH.CO.CH_3 = 1:3:4$) und Acetylazimidotoluol.

(Eingegangen am 24. Juni.)

In Beilstein's »Handbuch der organischen Chemie«, 1. Auflage, findet sich auf Seite 2048 der Satz: »Die Säurederivate der *o*-Diamine sind nicht existenzfähig: sie zerfallen im Momente der Bildung in Wasser und ein Anhydrid, das Amidin.« Trotzdem ist auf Seite 2038 das Benzoylorthotoluylendiamin — von Hübner dargestellt — beschrieben.

Heute bin ich in der Lage, über das Acetylorthotoluylendiamin berichten zu können, welches sich mit der grössten Leichtigkeit bildet und isolirt werden kann.

m-Nitro-*p*-acettoluidid ist von verschiedenen Forschern, zuerst von Hobrecker [1]), der Reduction unterworfen worden. Immer erhielt man unter gleichzeitiger Wasserabspaltung das Aethenyltoluylenamidin,



$CH_3 . C$ (NH, N) $C_6H_3 . CH_3$.

Nietzki [2]) gelang es, das *p*-Nitroacetanilid durch eine gelinde Reduction in *p*-Amidoacetanilid überzuführen, so dass also die Acetylgruppe intact bleibt, und nach meinen Versuchen kommt man auf eben diese Weise — mit Eisen und verdünnter Essigsäure — vom *m*-Nitro-*p*-acettoluidid ausgehend zum

Acetylorthotoluylendiamin, C_6H_3 (CH_3 (1), NH_2 (3), $NH.CO.CH_3$ (4)).

Behandelt man eine Lösung von *m*-Nitro-*p*-acettoluidid in Eisessig auf dem Wasserbade mit Eisenspähnen, so erfolgt unter Reduction und Wasserabspaltung die Bildung des Aethenyltoluylenamidins von Hobrecker (Schmelzpunkt 197—198°, gefunden 198°). Uebergiesst man jedoch das *m*-Nitro-*p*-acettoluidid mit Wasser, erwärmt im Wasserbad und giebt Essigsäure in kleinen Mengen, Eisenspähne im Ueberschusse hinzu, so verschwindet der Nitrokörper unter Bildung des Acetylorthotoluylendiamins. Die Reaction wird durch Zusatz von etwas Alkohol, der den Nitrokörper löst und eine innigere Berührung mit dem Reductionsmittel veranlasst, wesentlich beschleunigt. Sobald die gelbe Farbe der Nitroverbindung gewichen und sich die Masse in ver-

[1]) Diese Berichte V, 920.
[2]) Diese Berichte XVII, 343.

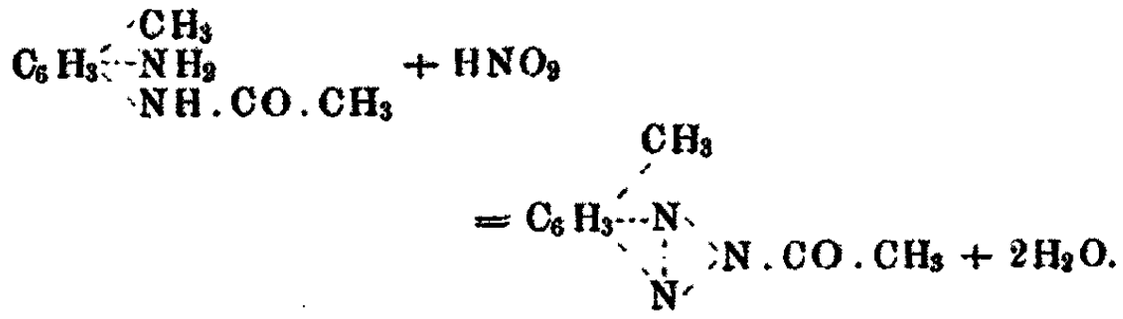
dünnter Essigsäure leicht löst, ist die Reduction beendet. Behufs Isolirung des Acetylorthotoluylendiamins versetzt man die mit Wasser verdünnte Masse mit Soda, bis stark alkalische Reaction vorherrscht, und kocht zur vollständigen Abscheidung des Eisens längere Zeit. Nach kurzem Absitzenlassen wird durch ein Faltenfilter filtrirt und der Niederschlag noch einige Male mit heissem Wasser oder besser Weingeist nachgewaschen. Das Acetylorthotoluylendiamin scheidet sich beim Eindampfen des Filtrates auf der Oberfläche als Oel ab und erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die nun leicht von der Lösung des essigsauren Natriums getrennt werden kann. Da das Acetylorthotoluylendiamin in Alkohol ausserordentlich leicht löslich ist, krystallisirt man es am besten aus heissem Wasser um und erhält es alsdann in Blättchen vom Schmelzpunkte 130—131°. Die Base unterliegt schon beim Liegen an der Luft der Oxydation, weshalb sie kaum rein weiss zu erhalten ist, sondern leicht gelblichbraun gefärbt erscheint. Platinchlorid bewirkt in der salzsauren Lösung unter Oxydation intensive Rothfärbung; bei der Bestimmung der Salzsäure im Chlorhydrat mit Silbernitrat tritt eine theilweise Reduction zu Silber ein. Aus diesen Gründen wurde von einer Analyse der Verbindung abgesehen; sie ist durch ihr chemisches Verhalten genügend als Acetylorthotoluylendiamin charakterisirt, besonders durch die Erscheinungen bei Einwirkung der salpetrigen Säure und die schliessliche Ueberführung in Azimidotoluol.

Das acetylirte Orthotoluylendiamin ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, bedeutend mehr als die durch Wasserabspaltung daraus entstehende Anhydrobase; sie wird ausserdem von Benzol, Aether und vor allem von Alkohol reichlich aufgenommen.

Durch Destilliren der Base entsteht unter Wasserabspaltung das schon mehrfach erwähnte Aethenyltoluylenamidin; sie verhält sich also ganz analog der Hübner'schen Benzoylverbindung.

Acetylazimidotoluol, C_6H_3 (1) CH_3, (3) N, (4) N, $N.CO.CH_3$

Versetzt man die Lösung des Acetylorthotoluylendiamins in verdünnter Salzsäure mit Natriumnitrit, so scheidet sich augenblicklich ein weisser Körper aus, der unter dem Mikroskop als ein Haufwerk feiner Nädelchen erscheint. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig erhält man die Verbindung sofort im Zustande chemischer Reinheit. Es liegt das Acetylazimidotoluol vor, und die Einwirkung des Nitrits auf die primäre Base erfolgte also nach folgender Gleichung:

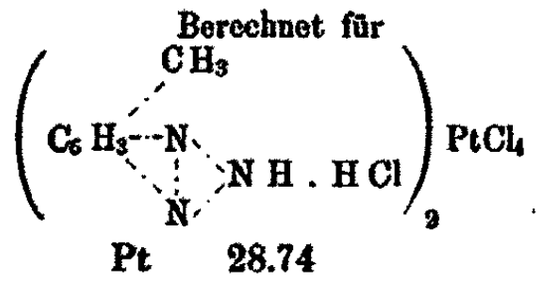


Das Acetylazimidotoluol ist, ganz seiner chemischen Constitution entsprechend, ein indifferenter Körper; es löst sich weder in Alkalien noch verdünnten, kalten Mineralsäuren und scheidet sich daher bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Acetylorthotoluylendiamin sofort aus. Die Reaction verläuft so glatt, dass sie zum Nachweis der kleinsten Menge des acetylirten Orthodiamins dienen kann.

Der acetylirte Azimidokörper besitzt ein ausserordentliches Krystallisationsvermögen; er schiesst aus Alkohol oder Eisessig in prächtigen, farblosen Nadeln an, deren Länge nur durch die Grösse des Krystallisationsgefässes bedingt ist. Er siedet unzersetzt und schmilzt bei 130.5°.

Durch Reduction mittelst Zinn und Salzsäure entsteht Orthotoluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$).

Die Abspaltung der Acetylgruppe gelingt beim Kochen mit Mineralsäuren. Unter Entweichen von Essigsäure geht das Acetylazimidotoluol in Lösung, und beim Verdunsten der z. B. durch längeres Erhitzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Lösung scheidet sich das Sulfat des Azimidotoluols — bereits von Ladenburg[1]) beschrieben — in deutlichen Krystallen aus. Dieses Salz besitzt keine constante Zusammensetzung, es wird schon durch Wasser unter theilweiser Abscheidung der Base zersetzt, welche durch Uebersättigen mit Alkali, Ausschütteln mit Aether und Verdunstenlassen desselben gewonnen werden kann; sie erstarrt nach kurzer Zeit beim Reiben mit einem Glasstabe. Zur Analyse wurde die salzsaure Lösung des Azimidotoluols mit Platinchlorid versetzt; sofort scheidet sich das Platinchloriddoppelsalz in prächtigen, goldglänzenden Blättchen aus, die, gut gewaschen und bei circa 80° C. getrocknet, beim Glühen den berechneten Platingehalt ergaben.



	Berechnet für	Gefunden
Pt	28.74	28.61 pCt.

[1]) Diese Berichte IX, 220.

Aus den beschriebenen Reactionen ergiebt sich eine einfache Darstellungsmethode der Azimidokörper; die Ausbeuten sind bei den glatten Umsetzungen vorzügliche.

Leipzig-Lindenau, den 23. Juni 1886.

---

367. Karl Polstorff: Ueber Oxydimorphin.

(Eingegangen am 25. Juni.)

In Gemeinschaft mit K. Broockmann habe ich früher[1]) gezeigt, dass bei der Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Morphin stets das gleiche Oxydationsproduct, das Oxydimorphin, entsteht, welches aus seiner Lösung in überschüssigem Ammoniak durch Erwärmen in reiner, krystallinischer Form abgeschieden, die Zusammensetzung $C_{34}H_{36}N_2O_6 + 3H_2O$ besitzt, und ferner, dass dieses jedenfalls identisch ist mit dem von Schützenberger[2]) durch Erwärmen von Silbernitrit mit salzsaurem Morphin in wässeriger Lösung auf 60° gewonnenen Oxymorphin, für welches Schützenberger die Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ aufgestellt hatte. Dieselbe Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ hatte denn auch O. Hesse[3]) für das zuerst von Pelletier[4]) beobachtete Pseudomorphin aufgestellt und dieses für identisch mit dem Oxymorphin Schützenberger's erklärt. Spätere Untersuchungen, für welche das Material durch Erwärmen von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit bezw. Kaliumnitrit dargestellt wurde, führten O. Hesse[5]) dann aber zu der Annahme, dass die Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ nicht dem Alkaloïd selbst, sondern einem Hydrat desselben zukomme und die bei 130° getrocknete Base nach der Formel $C_{17}H_{17}NO_3$ zusammengesetzt sei.

Diese Formel differirt mit derjenigen, welche Broockmann und ich für die in gleicher Weise und durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel auf Morphin erhaltene Base aufgestellt haben, abgesehen von der Verdoppelung unserer Formel, um 1 Wasserstoffatom.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 86 und Archiv d. Pharmac. 1880, 401.
[2]) Bulletin de la société Chim. 1885, 4, 176.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 141, 87.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 10, 49.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 222, 234.

Selbstverständlich lässt sich bei einer Verbindung von solch hohem Molekulargewicht ein Mehr- oder Mindergehalt von 1 Wasserstoffatom durch die Analyse nicht sicher feststellen. Bei der von O. Hesse angewandten Darstellungsweise, also dem Erwärmen von salzsaurem Morphin mit Silbernitrit in wässeriger Lösung, lässt sich nun die Reaction nicht quantitativ verfolgen, da ein Theil des Morphins augenscheinlich andere Zersetzungen erleidet und die Ausbeute eine verhältnissmässig geringe ist. Bei der Reaction treten bedeutende Mengen von Stickoxyd auf, während, wie ich schon früher (a. a. O.) zeigte, bei der Bildung einer Base von der Formel $C_{17}H_{19}NO_4$ bezw. $C_{17}H_{17}NO_3$ die Reduction der Salpetrigsäure bis zum Stickoxydul herabgehen müsste nach der Gleichung $2C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 2AgNO_2 = 2C_{17}H_{17}NO_3 + 3H_2O + 2AgCl + N_2O$, wenn man nicht die Umsetzung nach der Gleichung $2C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + 2AgNO_2 = 2C_{17}H_{17}NO_3 + 3H_2O + 2AgCl + N + NO$, welch' letztere O. Hesse nicht für ausgeschlossen hält, annehmen will. O. Hesse nimmt ferner an, dass beim Erwärmen von salzsaurem Morphin mit Kaliumnitrit in wässeriger Lösung auf 60° Stickoxyd nicht entstehe, da das entweichende Gas an der Luft sich nicht färbe, also kein Stickoxyd sein könne. Dass auch bei dieser Umsetzung Stickoxyd auftritt, lässt sich indessen leicht erkennen, wenn man das Erwärmen in einem Kolben ausführt und das entweichende Gas durch eine Lösung von Ferrosulfat leitet. Diese Lösung färbt sich dann allmählich dunkelbraun, indem sie das langsam aber in reichlichen Mengen entweichende Stickoxyd absorbirt, und beim Oeffnen des Kolbens treten in diesem massenhaft Dämpfe von Stickstoffperoxyd auf. Versuche nun anzustellen, ob bei diesen Umsetzungen neben Stickoxyd noch andere Gasarten auftreten, scheint mir zur Erklärung der Reaction nicht erforderlich, da bei einer anderen Darstellungsweise der fraglichen Base die Reaction mit Sicherheit quantitativ verfolgt werden kann.

Von allen Oxydationsmitteln wirkt auf das Morphin Kaliumferricyanid am glattesten ein, und hier kann über den Verlauf der Reaction nicht wohl ein Zweifel herrschen, da aus dem Kaliumferricyanid doch nur Kaliumferrocyanid entstehen kann. Ich habe früher gezeigt, dass bei dieser Reaction gleiche Moleküle von Morphium und Kaliumferricyanid auf einander einwirken und dass fast theoretische Ausbeute erhalten wird. Ich habe bis zu 80 pCt. vom Gewicht des angewandten Morphins an Oxydimorphin erhalten. Eine derartige Ausbeute ist bei Anwendung gleicher Moleküle Morphin und Kaliumferricyanid aber nur möglich, wenn die Umsetzung nach folgender Gleichung erfolgt: $C_{17}H_{19}NO_3 + KOH + K_3Fe(CN)_6 = C_{17}H_{18}NO_3 + K_4Fe(CN)_6 + H_2O$, während für die Bildung der Base $C_{17}H_{17}NO_3$ auf 1 Molekül Morphin 2 Moleküle Kaliumferricyanid (und 2 Moleküle

Kaliumhydroxyd) erforderlich sein würden nach der Gleichung: $C_{17}H_{19}NO_3 + 2KOH + 2K_3Fe(CN)_6 = C_{17}H_{17}NO_3 + 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Bei Anwendung gleicher Moleküle Morphin und Kaliumferricyanid müsste also die Ausbeute eine viel geringere sein (höchstens 35—40 pCt.), wenn die Reaction im Sinne der zweiten Gleichung verlaufen sollte.

Dass die Ausbeute nach dieser Methode eine sehr gute ist, hat J. Donath [1]) kürzlich bestätigt. Derselbe erhielt unmittelbar 63 pCt. reiner Base und konnte aus den Laugen noch beträchtliche weitere Mengen isoliren. Es scheint indessen Herrn Donath nicht aufgefallen zu sein, dass die von ihm für richtiger gehaltene Formel Hesse's: $C_{17}H_{17}NO_3$ mit einer derartigen Ausbeute nicht in Einklang steht.

Die früher theils von mir, theils von Broockmann und mir ausgeführten Untersuchungen können wohl nicht darüber im Zweifel lassen, dass bei der Zersetzung des salpetrigsauren Morphins sowohl, wie bei der Oxydation des Morphins durch Kaliumferricyanid oder Kaliumpermanganat und bei Einwirkung des Luftsauerstoffs auf eine ammoniakalische Morphinlösung ein und dasselbe Oxydationsproduct entsteht. Aus den angeführten Gründen ist die Annahme, dass bei diesen Reactionen dem Morphinmolekül 2 Wasserstoffatome entzogen werden, unzulässig, es kann vielmehr dies Oxydationsproduct nur unter Austritt von einem Wasserstoffatom entstehen, und es würde ihm also die Formel $C_{17}H_{18}NO_3$ zukommen. Ich habe früher [2]) die Gründe angegeben, weshalb ich es für wahrscheinlicher halte, dass bei der Oxydation gleichzeitig eine Verkuppelung zweier Morphinmoleküle erfolgt, die Zusammensetzung der, deshalb als Oxydimorphin bezeichneten, Base also durch die Formel $C_{34}H_{36}N_2O_6$ auszudrücken ist, obwohl es mir damals nicht gelang, basische Salze zu erhalten. Hesse ist es inzwischen gelungen, ein basisches salzsaures Salz darzustellen, wodurch meine Annahme wohl direct bestätigt wird, da die Bildung basischer Salze bei einer einsäurigen Base nicht gut zu erklären sein würde.

Göttingen, Juni 1886. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Journ. pr. Chem. 1886, 559.
[2]) Diese Berichte XIII, 88.

368. K. Polstorff und J. Mensching: Ueber die Prüfung auf Phosphor nach Mitscherlich's Verfahren bei Anwesenheit von Quecksilberchloriden.

(Eingegangen am 25. Juni.)

Bekanntlich wird bei der für toxicologische Untersuchungen gebräuchlichen Prüfung auf Phosphor nach der Mitscherlich'schen Methode das Leuchten der Phosphordämpfe durch viele flüchtige Substanzen verhindert, es scheint aber bislang nicht bekannt zu sein, dass auch bei Anwesenheit von Quecksilbersalzen das Leuchten der Phosphordämpfe völlig ausbleiben kann. Wir beobachteten dies zuerst bei dem Quecksilberchlorid und nahmen an, dass das Ausbleiben der Phosphorreaction durch eine reducirende Wirkung der Phosphordämpfe auf das von den Wasserdämpfen fortgeführte Quecksilberchlorid veranlasst sei, da wir im Destillat metallisches Quecksilber abgeschieden fanden. Die infolge dieser Beobachtung angestellten weiteren Versuche ergaben aber, dass nicht nur das Quecksilberchlorid und überhaupt lösliche Quecksilberoxydsalze, die sich mit den vorhandenen Chloriden zu Quecksilberchlorid umsetzen (aus Rücksicht auf etwa vorhandenes Quecksilbercyanid pflegt man bekanntlich bei der Mitscherlich'schen Prüfung dem Untersuchungsobject etwas Kochsalz zuzufügen), sondern auch das nicht flüchtige Quecksilberchlorür das Leuchten der Phosphordämpfe verhindert, wenn etwas grössere Mengen des Chlorürs vorhanden sind, und dass hierbei ebenfalls metallisches Quecksilber im Destillat auftritt.

Ob sich, wenigstens für das Quecksilberchlorid, die Quantität wird feststellen lassen, welche erforderlich ist, um bei einer gegebenen Menge Phosphor das Auftreten leuchtender Dämpfe zu verhindern, können wir noch nicht sicher entscheiden, da wir die in dieser Richtung begonnenen Versuche in den letzten Monaten unterbrechen mussten; diese Versuche sollen aber in nächster Zeit wieder aufgenommen werden.

Bei unseren Untersuchungen beobachteten wir nun nicht nur dieselbe Erscheinung, auf welche M. T. Lecco[1]) kürzlich aufmerksam machte, dass nämlich bei der Destillation organischer Substanzen, wie sie bei toxicologischen Untersuchungen in Frage kommen (wir verwandten bei den Versuchen frisches, fettes Fleisch), vorhandenes Quecksilberchlorid zum Theil zu Metall reducirt wird und als solches in das Destillat gelangt, sondern es zeigte sich ferner, dass auch bei Anwesenheit von Quecksilberchlorür metallisches Quecksilber überdestillirt.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1175.

M. T. Lecco nimmt an, dass die Reduction des Quecksilberchlorids hierbei schon in dem Destillationsgemisch erfolgt und das reducirte Quecksilber sich dann mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Dass auch die Reduction der Quecksilberchloride durch Phosphor schon vor der Verflüchtigung dieser Substanzen erfolgt, erscheint uns unwahrscheinlich, da Phosphor auf eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid nur sehr langsam reducirend einwirkt. Es wäre dann zu erwarten, dass auch durch Kupferoxydsalze, auf welche Phosphor bekanntlich schon in der Kälte energisch reducirend einwirkt, das Leuchten der Phosphordämpfe verhindert würde. Es ist dies aber nicht der Fall, wenigstens wurde bei den bislang von uns angestellten Versuchen, bei welchen auf 1 mg Phosphor bis zu 0.1 g Kupfersulfat angewandt wurde und bei denen die Destillation nach 10—12stündigem Stehenlassen erfolgte, deutliches Leuchten beobachtet. Für die Annahme einer Wechselwirkung zwischen den Dämpfen des Phosphors und des Quecksilberchlorids spricht auch, dass im Destillat Phosphorsäure nachweisbar ist. Allerdings treten hier nur Spuren von Phosphorsäure auf, die in keinem Verhältniss zur angewandten Phosphormenge stehen. Es dürfte daher die Reaction hauptsächlich im Dampfraum des Destillirkolbens erfolgen und die entstandene Phosphorsäure in die Flüssigkeit des Kolbens zurückkehren, während die Quecksilberdämpfe von den Wasserdämpfen mitgerissen werden.

Bei der völligen Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs ist wohl kaum anzunehmen, dass dieses durch den Phosphor zu Metall reducirt wird und letzteres mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, wahrscheinlicher erscheint es uns, dass auch das Quecksilberchlorür, wie dies für lösliche Quecksilberoxydulsalze nachgewiesen ist, in Berührung mit Eiweissstoffen zum Theil in Quecksilberchlorid und Metall zerlegt wird und das entstandene Chlorid dann auf den Phosphor einwirkt. Durch die Annahme einer derartigen Spaltung des Quecksilberchlorürs wird es dann auch erklärlich, dass, wie bei der Destillation organischer bezw. eiweisshaltiger Substanzen mit Quecksilberchlorid, auch bei der Destillation solcher Substanzen mit Quecksilberchlorür metallisches Quecksilber im Destillat auftritt.

Göttingen, Universitätslaboratorium, im Juni 1886.

369. Andrew Barr: Ueber das Verhalten einiger Harnstoffe der aromatischen Reihe bei höherer Temperatur.

(Eingegangen am 26. Juni.)

V. Merz und W. Weith[1]) haben vor nun etwa 17 Jahren mitgetheilt, dass der Diphenylharnstoff beim anhaltenden, rückfliessenden Kochen unter reichlicher Bildung von Triphenylguanidin zersetzt werde.

Hentschel[2]) dagegen giebt an, Diphenylharnstoff erleide auch bei wiederholter Destillation keine Veränderung, und er vermochte hiernach keine Spur von Triphenylguanidin nachzuweisen.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz habe ich den

Diphenylharnstoff

auf sein Verhalten beim rückfliessenden Kochen sowohl a) für sich allein als b) im Wasserstoff- und c) im Kohlendioxydstrom, ausserdem d) beim Erhitzen im zugeschmolzenen Glasrohr untersucht.

a) Rückflusssieden für sich. — Der Harnstoff wurde in einer Retorte oder andere Male im Fractionirkolben rückfliessend erhitzt. Anfangstemperatur in der kochenden Flüssigkeit selbst etwa 255° (unc.). Vorgelegtes Barytwasser trübte sich regelmässig schon wenige Minuten nach Beginn des Siedens, und in kurzer Zeit bildete sich ein bedeutender Niederschlag. Nähere Prüfung bestätigte, dass er aus Baryumcarbonat bestand. In höhern Theilen des Rückflussapparates sammelten sich allmählich Tropfen eines relativ leicht flüchtigen Oels an, unverkennbar Anilin. —

Die kochende, anfänglich farblose Schmelze bräunte sich nach und nach; ihre Temperatur sank langsam, war übrigens in 3—4 Stunden auf etwa 237° gefallen, aber nun auch constant geworden. Ungefähr um dieselbe Zeit entwich auch kein Kohlendioxyd mehr. Das Erhitzen wurde dann unterbrochen.

Beim Erkalten erstarrte die Schmelze mitunter sofort krystallinisch, häufiger aber zu einem durchsichtigen Glas, welches jedoch nach einiger Zeit in eine grossnadelig krystallinische Masse überging. Ich habe die zunächst zerkleinerte Masse, um allenfalls vorhandenes Anilin zu entfernen, mit Wasserdampf behandelt. In der That destillirte eine ganz merkliche Menge dieses Körpers über. Nachweis durch die üblichen Farbenreactionen. Siedepunkt wie normal 182°.

Während der reine Diphenylharnstoff auch von warmem Weingeist keineswegs rasch aufgenommen wird, löste sich die mit Wasser-

---

[1]) Zeitschr. für Chem. 1869, 585.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 27, 500.

dampf behandelte Masse sehr schnell auf. Die Lösung wurde mit Salzsäure versetzt, aber das Gemisch erst nach ein paar Stunden [1]) in viel überschüssiges Wasser gegossen. Augenblicklich entstand ein nicht unerheblicher, nur schwach gefärbter Niederschlag, offenbar noch unveränderter Diphenylharnstoff. Eine aus warmem Weingeist in weissen Nadeln krystallisirte Probe schmolz genau wie dieser Körper bei 235°.

Das Filtrat vom rohen Harnstoff gab mit überschüssigem Ammoniak eine starke, nahezu weisse Fällung; sie klumpte beim Umschütteln oder bildete rasch grosse, käsige Flocken — ganz so wie unter gleichen Umständen das Triphenylguanidin.

Der abgewaschene und gut getrocknete Niederschlag besass den Schmelzpunkt 141°, während das reine Guanidin bei 143° schmilzt. Durch Krystallisation des Niederschlags aus verdünntem warmem Weingeist erhielt ich weisse Nadeln mit genau letzterem Schmelzpunkt und überhaupt dem Habitus des Triphenylguanidins.

Dass kein anderer Körper entstanden war, bestätigte auch die Untersuchung des Platindoppelsalzes meiner Base auf seinen Metallgehalt.

Gefunden 19.73, ber. für das Platindoppelsalz des Triphenylguanidins, $(C_{19}H_{17}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$, 19.78 pCt. Platin.

Ohne Zweifel hatte es Interesse, die bei der Zersetzung des Diphenylharnstoffs gebildete Guanidin- und Anilinmenge, zudem die Menge des noch intacten Harnstoffs wenigstens approximativ kennen zu lernen.

Das hiebei eingehaltene Verfahren ist aus dem, was über die Trennung eben erwähnter Substanzen gesagt wurde, ohne Weiteres zu ersehen. Doch sei noch angeführt, dass der unveränderte Harnstoff und das durch Fällung abgeschiedene Guanidin auf dem Wasserbade bis zu constantem Gewicht erhitzt und das Anilin, nach der Destillation mit Wasserdampf, mittelst Aether isolirt wurde.

Versuchsergebnisse:

a) 50 g Diphenylharnstoff; 3 stündiges Erhitzen,

b) 35 g Harnstoff; 3½ stündiges Erhitzen.

In Gewichtsprocenten des angewandten Harnstoffs erhalten:

	a	b
Triphenylguanidin	56	53
Anilin	4	5.5
Unveränderter Harnstoff	24	24.

[1]) Merkwürdiger Weise schlägt sich sonst mit indifferenter Substanz auch viel basische Substanz nieder.

b) Rückflusssieden im Wasserstoffstrom.

Nicht viel anders als für sich zersetzt sich der rückfliessend kochende Diphenylharnstoff auch in einem langsamen Strome von trocknem Wasserstoff. Nur machte sich das Kohlendioxyd etwas schneller bemerkbar und hielt dessen Entwicklung nicht ganz so lange an.

Ich verarbeitete die in der Regel auch hier zunächst glasartig erstarrte, später erst krystallinisch gewordene Masse nach schon mitgetheiltem Verfahren.

a) 16 g Harnstoff; 2½ stündiges Erhitzen
b) 16 » » 3 » »
c) 30 » » 4 » »
d) 25 » » 5 » »

In Gewichtsprocenten des angewandten Harnstoffs erhalten:

	a	b	c	d
Triphenylguanidin . . .	53	54	50	54
Anilin	5	5	8.5	8
Unveränderter Harnstoff .	16	15	16.5	18

c) Rückflusssieden im Kohlendioxydstrom.

Merz und Weith [1]) geben an, dass Kohlendioxyd auf erhitztes Triphenylguanidin unter Bildung von Diphenylharnstoff und Phenylcyanat einwirke. Daher war zu vermuthen, dass sich der Diphenylharnstoff beim Erhitzen im Kohlendioxydstrom nicht so ausgiebig zersetzen würde, als c. p. für sich oder in einem Strom von Wasserstoff. Und dies ist nun, wie schon das viel raschere und sofort krystallinische Erstarren der Reactionsmasse andeutete, in der That der Fall.

a) und desgl. bei b) 16 g Harnstoff; 3 stündiges Erhitzen.

In Gewichtsprocenten vom angewandten Harnstoff erhalten:

	a	b
Triphenylguanidin	17	16.5
Anilin	4	4
Unveränderter Harnstoff	56	56.5

d) Erhitzen unter Verschluss.

a) 14 g Diphenylharnstoff wurden im zugeschmolzenen Glasrohr 9 Stunden auf 245°, weitere 9 Stunden auf 260° erhitzt. Nach dem ersten Erhitzen zeigte sich starker, nach dem zweiten nur noch ge-

[1]) Diese Berichte III, 25.

ringer Druck. Der Rohrinhalt bestand aus einer nadelig krystallinischen, hellen Masse mit dunklen öligen Theilen; roch stark nach Anilin.

b) 15 g des Harnstoffs sind nach einander 15 Stunden auf 290°, 5 Stunden auf 310°, 5 Stunden auf 330° und 5 Stunden auf 340° erhitzt worden. Druck im Versuchsrohre nach dem ersten, zweiten, dritten und vierten Erhitzen sehr stark, mässig, unbedeutend und so gut wie Null.

In Gewichtsprocenten vom Harnstoff erhalten:

	a	b
Triphenylguanidin	32	40
Anilin	8.5	6.5
Unveränderter Harnstoff	50	40

Der Diphenylharnstoff zersetzt sich also beim Erhitzen auch unter Verschluss weit schwieriger als beim rückfliessenden Kochen für sich oder in einer Wasserstoffatmosphäre.

Di-*p*-tolylharnstoff.

Dieser Harnstoff wurde nach Art der correspondirenden Diphenylverbindung unter Rückfluss erhitzt. Nach sehr kurzer Zeit trat Kohlendioxyd auf, und hielt dessen Entwicklung gegen 3 Stunden an. In höheren Theilen des Rückflussapparates condensirte sich eine blätterig-krystallinische, blumenartig riechende Substanz — anscheinend *p*-Toluidin. Der Kochpunkt des Harnstoffs war in der Schmelze selbst anfänglich 261° (uncorr.), aber er ging zunächst rascher, später langsamer immer mehr herunter bis auf 247°, wo er constant blieb. Beim Erkalten erstarrte die dunkel gewordene Schmelze zu einer glasartigen Masse.

Ich verarbeitete die Masse genau in der beim Diphenylharnstoff mitgetheilten Weise. Diese Verarbeitung ergab, abgesehen von noch unverändertem Harnstoff, dass *p*-Toluidin und Tri-*p*-tolylguanidin, ersteres in kleiner, letzteres in reichlicher Menge entstanden waren.

Das isolirte *p*-Toluidin besass, inclusive Schmelz- und Kochpunkt, alle normalen Eigenschaften. Und ebenso erhielt ich das Guanidin in den ihm zukommenden, langen, atlasglänzenden Nadeln mit dem angegebenen Schmelzpunkt 123°.

Auch die Untersuchung des Platindoppelsalzes meiner Base bestätigte, dass β-Tritolylguanidin vorlag.

Gefunden 18.70, berechnet für die Formel $(C_{22}H_{23}N_3 . HCl)_2PtCl_4$ 18.22 pCt. Platin.

Gewichtsmengen von *p*-Toluidin, Tritolylguanidin und unverändertem Harnstoff, nach dem Ergebnisse eines Versuchs, wie 1 : 6.2 : 3.2.

Weiter habe ich den Di-*p*-tolylharnstoff auf sein Verhalten im geschlossenen Rohr bei erhöhter Temperatur untersucht.

Der Harnstoff wurde 10, 5 und wieder 5 Stunden auf je 290, 310 und 330° erhitzt. Druck im Versuchsrohr nach dem ersten, zweiten und dritten Erhitzen sehr stark bezw. mässig und fast null. Der Rohrinhalt bestand aus einer dunklen blättrig-krystallinischen Masse mit ausgesprochenem Geruch nach *p*-Toluidin. Näheres Studium bewies, dass auch hier letzterer Körper und das Tri-*p*-tolylguanidin entstanden waren.

Ich erhielt bei zwei in der üblichen Weise ausgeführten Versuchen auf je 100 Theilen Di-*p*-tolylharnstoff:

	a	b
Tri-*p*-tolylguanidin	31	30
p-Toluidin	30	28
Unveränderter Harnstoff	15	30

Di-*o*-tolylharnstoff.

Wie sich zeigte, sublimirt der obige Harnstoff beim Erhitzen zu leicht und ausgiebig, als dass seine Zersetzung im offenen Gefässe auszuführen wäre.

Ich erhitzte ihn daher unter Verschluss, und zwar 10 Stunden auf 310°, hierauf nach Herauslassung des entstandenen sehr starken Drucks (Kohlendioxyd) noch 3 Stunden auf 320—330°, aber Druck trat nicht wieder auf.

Das Versuchsrohr enthielt, abgesehen von etwas krystallinischer Substanz, nur dunkles Oel. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging viel *o*-Toluidin über. Der dunkle, pechartige Rückstand löste sich leicht in warmem Weingeist. Ich habe die Lösung mit Salzsäure vermischt und nach einiger Zeit in viel überschüssiges Wasser gegossen, wobei ein krystallinischer, brauner Niederschlag entstand. Wiederholt, unter Zusatz von Thierkohle, aus Weingeist umkrystallisirt, erwies er sich als noch intacter Di-*o*-tolylharnstoff. Schmelzpunkt 256°. Im Filtrat vom Niederschlag bewirkte Ammoniak eine geringe, hellgelbe, flockige Fällung, welche auf dem Wasserbade in einen glasartigen Körper überging. Tri-*o*-tolylguanidin liess sich nicht nachweisen.

Bei einem andern Versuch habe ich die ölige Reactionsmasse aus dem Versuchsrohr direct abgestuft, destillirt und hierbei auf circa 7 g Orthotoluidin 5 g Harnstoff sowie 1 g eines öligen, oberhalb 300° siedenden Körpers erhalten, der allmählich zum Glas erstarrte. — Im Fractionirkolben hinterblieb ziemlich reichlich Kohle.

Der Di-*o*-tolylharnstoff wird also durch höhere Temperatur, was überraschen muss, in erheblich anderer Weise zersetzt, als der Diphenyl- und Di-*p*-tolylharnstoff.

Meine Resultate sind kurz zusammengefasst Folgende:

Diphenylharnstoff zerfällt beim rückfliessenden Kochen, wie Merz und Weith angegeben haben, unter Bildung von viel Triphenylguanidin und Kohlendioxyd sowie von etwas Anilin. Berücksichtigt man hierbei nur den Anfangs- und den wesentlichen Endzustand, so kann folgende Metamorphose angenommen werden:

$$3\,CO\!<\!\begin{matrix}N\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\\NH\!-\!C_6H_5\end{matrix} = 2\,C\!<\!\begin{matrix}N\!=\!NC_6H_5\\N\!<\!\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} + CO_2 + H_2O\,.$$

Die theoretische Guanidinausbeute, nach dieser Gleichung, beträgt 90 pCt. der Harnstoffmenge, während auf den zersetzten Harnstoff bezogen, bis 74 pCt. und ausserdem einige Procent Anilin erhalten wurden. Letztere sind auf Neben- oder auch Secundärvorgänge zurückzuführen. In der That war das in der Gleichung angenommene Wasser (circa 2.8 pCt.) nicht direct zu beobachten.

Die durch das Auftreten von Kohlendioxyd besonders markirte Zersetzung des erhitzten Harnstoffs stellte sich rasch ein.

Hentschel dagegen hat beobachtet, dass der Diphenylharnstoff auch bei wiederholter Destillation keine Veränderung erfährt.

Nahezu gleich wie für sich zersetzt sich der Diphenylharnstoff, nach meinen Versuchen, auch in einem Wasserstoffstrom. In einer Kohlendioxydatmosphäre oder beim Erhitzen unter Verschluss entstanden zwar dieselben Spaltungsproducte, aber es blieb viel mehr Harnstoff unverändert.

Ganz nach Art des Diphenylharnstoffs zerfällt durch höhere Temperatur auch der Di-*p*-tolylharnstoff — also wurden Tri-*p*-tolylguanidin, Kohlendioxyd und zudem *p*-Toluidin erhalten.

Di-*o*-tolylharnstoff sublimirt zu leicht, als dass er im offenen Gefässe zu zersetzen wäre. Beim Erhitzen unter Verschluss bildete sich viel Toluidin, Kohlendioxyd, in kleiner Menge eine hochsiedende Base, aber krystallisirtes Tri-*o*-tolylguanidin wurde nicht erhalten.

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

---

370. Albert Müller: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydrazobenzol.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Gelegentlich einer Arbeit[1]) über Azoverbindungen und speciell einiger Versuche, welche die Substitution der beiden das Hydrazobenzol charakterisirenden Wasserstoffatome durch Kohlenstoffgruppen zum Vorwurf hatten, machte ich die Beobachtung, dass Hydrazobenzol und Acetessigäther sich verhältnismässig leicht zu einem Condensationsproduct vereinigen. Dieses Resultat liess sich auch von vornherein erwarten, wenn man die Auffassung des Hydrazobenzols als secundäres Hydrazin zu Grunde legte:

$$C_6H_5NH\text{---}NH_2$$
$$C_6H_5NH\text{---}NHC_6H_5.$$

Demnach musste als Endproduct eines derartigen Condensationsvorganges ein am Stickstoff phenylirtes Chinizin erscheinen.

Die Erfahrung hat diese Voraussetzung bestätigt. Im Folgenden gebe ich eine kurze Beschreibung der damals gesammelten Daten.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet zwischen Hydrazobenzol und Acetessigäther keine Wechselwirkung statt, ebenso nicht beim Erwärmen am Rückflusskühler. Will man die beabsichtigte Wasserabspaltung durch Zufügen eines wasserentziehenden Mittels hervorrufen, so ist die Wirkung des letzteren einfach die, dass sich innerhalb kurzer Zeit Azobenzol bildet.

Erhitzt man jedoch z. B. 5 g Hydrazobenzol und 15 g Acetessigäther im zugeschmolzenen Rohr circa drei Stunden auf 100—150°, so findet die gewünschte Einwirkung statt. Das Rohr öffnet sich unter starkem Druck; es entweicht Kohlensäure, welche ihre Entstehung wohl einer Zersetzung des im Ueberschuss vorhandenen Acetessigäthers verdankt.

Der Röhreninhalt besteht aus einer tiefbraun gefärbten Lösung. Diese scheidet im Vacuum über Schwefelsäure sofort gut ausgebildete Krystalle ab, die nach dem Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Alkohol farblos erscheinen.

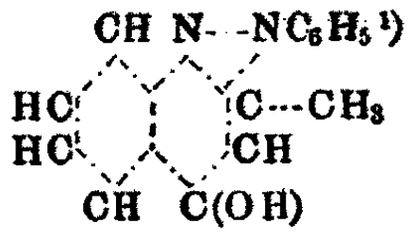
Die Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich. Es gelingt, dieselbe aus verdünntem Alkohol in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

---

[1]) Die Versuche sind im Technologischen Institut der Universität Berlin im Wintersemester 1884/85 ausgeführt worden.

Zur Analyse gelangte ein mehrmals aus Wasser krystallisirtes Präparat.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O + \frac{1}{2}H_2O$	Gefunden I.	II.	III.
C	74.13	74.19	74.13	73.86 pCt.
H	5.8	6.14	5.7	6.14 »

Ist die Formel $C_{16}H_{14}N_2O$ =  die richtige, so muss sich im Reactionsproduct, wie es sich als »Röhreninhalt« darstellt, Aethylalkohol nachweisen lassen. Erst die Anwesenheit dieses lässt die Ringbildung zu einem Chinizinderivat erkennen. Der Röhreninhalt wurde deswegen auf dem Wasserbad destillirt. Das Destillat erwies sich als Aethylalkohol, der zur näheren Charakteristik in Jodoform übergeführt wurde.

Das chemische Verhalten des Körpers ist das einer schwachen Base und einer schwachen Säure.

In saurem oder alkalischem Wasser ist er viel leichter löslich als in reinem. Beim Erkalten solcher Lösungen scheidet sich jedoch der ursprüngliche Körper wieder ab, ohne also Salzbildung eingegangen zu sein. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°, wobei die Substanz zugleich Krystallwasser verliert.

Das Platinsalz, aus heisser salzsaurer Lösung der Base und Platinchlorid, krystallisirt beim Erkalten unter diesen Bedingungen in goldgelben Blättchen.

Mailand, Juni 1886. R. Scuola sup. di Agricoltura.

---

[1]) Ich lasse unentschieden, ob die Formel die Gruppen —CH_2—CO— oder =CH—C(OH)— enthält. Das letztere halte ich für wahrscheinlicher.

371. F. Mylius: Notiz über die Alkoholate des Conchinins.

(Eingegangen am 28. Juni.)

Nach der Angabe von O. Hesse[1]) krystallisirt das Conchinin (Chinidin von Pasteur) aus seiner alkoholischen Lösung mit $2^1/_2$ Molekülen Krystallwasser, von denen $^1/_2$ Molekül bei gewöhnlicher Temperatur, 2 Moleküle beim Erhitzen auf 120° entweichen.

Bei dem Conchinin liegt derselbe Fall vor, welchen ich vor kurzer Zeit[2]) für die Cholsäure nachweisen konnte: die Krystalle enthalten an Stelle von $2^1/_2$ Molekülen Wasser 1 Molekül Alkohol.

Die heisse Lösung des Conchinins in absolutem Alkohol setzte beim Erkalten gut ausgebildete Primen ab. Dieselben wurden im Vacuum getrocknet und lieferten bei der Verbrennung analytische Werthe, welche die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_6O$ unzweifelhaft machen.

	Theorie		Versuch
C_{22}	264	71.35	71.66 pCt.
H_{30}	30	8.11	8.32 »
N_2	28	7.57	— »
O_3	48	12.97	— »
	370	100.00	

Enthielten die Krystalle $2^1/_2$ Moleküle Wasser, so wären 65.04 pCt. Kohlenstoff und 7.86 pCt. Wasserstoff darin vorhanden.

Die beim Erhitzen der Krystalle destillirende Flüssigkeit besass die Eigenschaften des Alkohols. Als Gewichtsverlust, welchen die Krystalle beim Erhitzen auf 120° erleiden, wurden 12.28 pCt. gefunden, während sich aus der Formel ($C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_6O$) 12.43 pCt. Alkohol berechnen. Ungefähr denselben Verlust, nämlich 12.19 pCt. sollten die Krystalle auch erleiden, wenn sie ein Hydrat mit $2^1/_2$ Molekülen Wasser darstellten. Dass ein bestimmter Theil des Alkoholgehalts (in dem Sinne von Hesse der fünfte Theil) bei gewöhnlicher Temperatur entbunden wird, konnte nicht beobachtet werden.

Durch Krystallisiren des Conchinins aus Aether soll man ein Hydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2H_2O$, erhalten. Es ist wahrscheinlich, dass auch in diesem Falle, wenn der benutzte Aether alkoholhaltig ist, das Alkoholat gebildet wird.

Das Hydrat des Conchinins, welches aus wässriger Lösung gewonnen wird, enthält nach Hesse $1^1/_2$ Moleküle Wasser. Man sollte denken, dass entsprechend dem einfachen Alkoholat auch ein einfaches

---

[1]) O. Hesse, Diese Berichte X, 2154.
[2]) F. Mylius, Diese Berichte XIX, 369.

Hydrat mit 1 Molekül Wasser existirt. Ich habe mir Mühe gegeben, diese Frage zur Entscheidung zu bringen, ohne dass mir dies gelungen ist. Das Präparat, welches ich von E. Merck als Conchinin bezogen habe, und welches die Merkmale der von Hesse unter diesem Namen beschriebenen Base besitzt, fällt aus der heissen, wässrigen Lösung wasserfrei nieder, wenigstens trat beim Erhitzen der im Vacuum getrockneten Substanz auf 120° kein Gewichtsverlust ein, und es deutete nichts darauf hin, dass bereits im Vacuum eine Verwitterung erfolgt sei. Da die Beurtheilung der Reinheit von Chinaalkaloïden eine lange Bekanntschaft mit diesen Basen voraussetzt, welche mir völlig abgeht, so möchte ich aus meinem Versuche keinen voreiligen Schluss auf die Nichtexistenz des Conchininhydrats ziehen und überlasse die definitive Feststellung gern denjenigen, deren Forschungsgebiet die Chinaalkaloïde bilden [1]).

Das Conchinin vermag sich ausser mit dem Aethylalkohol auch mit anderen Alkoholen zu verbinden. Die Alkoholate verlieren beim Erhitzen für sich auf 120° oder in Berührung mit Wasser leicht den Alkohol.

Die folgenden Verbindungen wurden in gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen erhalten, welche von Hrn. Dr. J. Beckenkamp gemessen und in der Zeitschrift für Krystallographie beschrieben worden sind.

Seiner freundlichen Mittheilung verdanke ich die folgenden Angaben: Die Verbindungen krystallisiren im rhombischen System; der Habitus der Krystalle ist bei allen derselbe, und die Winkel zeigen nur geringe Verschiedenheiten. Es treten nur Prisma und Macrodoma auf; die Krystalle sind nach der Verticalaxe verlängert. Bei den drei messbaren Formen, dem Methylat, dem Aethylat und dem Allylat beträgt der Prismenwinkel ungefähr $77^1/_2{}^0$, der Winkel vom Doma zum Prisma $62^1/_2{}^0$.

Conchinin-Methylalkoholat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + CH_4O$.

Der Gewichtsverlust der in vacuo getrockneten Krystalle betrug beim Erhitzen auf 120° 9.70 pCt. Die genannte Formel, welche der

---

[1]) Während das von Merck bezogene Präparat meiner Ansicht nach reines Conchinin darstellt, enthielt ein vor 2 Jahren von Kahlbaum unter dem Namen Chinidin bezogenes Präparat gar kein Conchinin; es schmolz gegen 200° und lieferte bei der Verbrennung Zahlen, welche es als Cinchonidin erscheinen lassen. Der Versuch ergab 77.72 pCt. Kohlenstoff und 7.97 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{19}H_{22}N_2O$ 77.55 pCt. Kohlenstoff und 7.48 pCt. Wasserstoff verlangt. Weder Hydrat noch Alkoholat konnte aus dem Präparat erzeugt werden.

Der Schmelzpunkt des von Merck bezogenen Conchinins lag im wasserfreien Zustande bei 174—175°, der Erstarrungspunkt bei 170—168°.

Formel des Aethylalkoholats analog ist, erfordert 8.97 pCt. Methylalkohol[1]).

Conchinin-Propylalkoholat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_3H_8O$.

Die Verbindung wurde durch Krystallisiren von Conchinin aus normalem Propylalkohol gewonnen. Der Gehalt der Krystalle an Propylalkohol wurde zu 15.62 pCt. gefunden, die Theorie verlangt 15.79 pCt.

Conchinin-Allylalkoholat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_3H_6O$.

Diese Substanz krystallisirt besonders gut. Der Alkoholgehalt wurde gefunden zu 15.01 pCt., berechnet zu 15.18 pCt.

Das Conchinin fixirt somit die einwerthigen Alkohole der Fettreihe, und zwar gesättigte wie ungesättigte. Es blieb zu versuchen, ob auch zweiwerthige Alkohole sich mit dem Conchinin verbinden. Der Versuch hat ein positives Ergebniss geliefert.

Conchinin-Aethylenalkoholat, $2\,C_{20}H_{24}N_2O_2 + C_2H_6O_2$,

wird beim Erkalten einer Auflösung von Conchinin in Glycol in tafelförmigen Krystallen erhalten. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit und im Vacuum zum constanten Gewicht getrocknet, ergaben die Krystalle einen Glycolgehalt von 8.96 pCt., welcher bei 120° sich verflüchtigt. Die Glycolverbindung des Conchinins ist demnach den bereits erwähnten Alkoholaten nicht analog, insofern sie nicht ein, sondern nur ein halbes Molekül Aethylenalkohol enthält, immerhin eine Menge, welche in Anbetracht ihres Hydroxyls als dem Molekül der einwerthigen Alkohole äquivalent bezeichnet werden kann. Der theoretische Glycolgehalt der Verbindung $2C_{20}H_{34}N_2O_2 + C_2H_6O_2$ beträgt 8.73 pCt. Die Zusammensetzung wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.

	Theorie		Versuch
C_{21}	252	70.98	70.48 pCt.
H_{27}	27	7.61	7.89 »
N_2	28	7.89	— »
O_3	48	13.52	— »
	355	100.00	

Ich habe mich begnügt, die Thatsache festzustellen, dass das Conchinin sich mit den Alkoholen zu Molekularverbindungen vereinigt, ohne der Frage nach dem Grunde dieser Addition näher zu treten;

[1]) Obwohl zu dem Versuche der reinste im Handel vorkommende Methylalkohol angewandt wurde, war der gefundene Gewichtsverlust erheblicher als er der Theorie nach sein sollte. Die Abweichung ist nur dadurch zu erklären, dass noch Alkohole höherer Reihen im Methylalkohol enthalten waren.

das Conchinin scheint sich hierdurch von den meisten Chinaalkaloïden zu unterscheiden. Das isomere Chinin, das Cinchonin und das Cinchonidin liefern keine isolirbaren Alkoholate.

Hesse[1]) hat aus einigen Chinaalkaloïden feste Verbindungen mit Phenol erhalten, jedoch nicht aus dem Conchinin (dass indessen sich auch dies Alkaloïd mit Phenol verbindet, geht aus der merkbaren Wärmeentwickelung beim Zusammenbringen beider Bestandtheile hervor). Aber auch die neutralen Salze der Chinabasen verbinden sich mit Phenol, wie einerseits S. Cotton[2]), andererseits Jobst und Hesse[3]) gefunden haben. Es scheint daraus hervorzugehen, dass die Phenolverbindungen der freien Basen nicht identisch sind mit carbolsauren Salzen. Vielleicht besteht ein Zusammenhang dieser Phenolverbindungen mit den oben beschriebenen Alkoholaten. Es ist möglich, dass die beiderseitige Anlagerung des Phenols und der Alkohole nicht durch den Stickstoffgehalt der Basen bedingt ist, sondern dass hier ungesättigte kohlenstoffhaltige Radicale eine Fixirung des Alkohols bewirken, wie sie auch bei stickstofffreien Substanzen mehrfach beobachtet worden ist.

Freiburg i./B., den 25. Juni 1886.

Laboratorium des Prof. Baumann.

---

372. W. Will: Notiz über einen Bestandtheil der Wurzel von Paeonia Moutan.

(Mitgetheilt in der Sitzung am 21. Juni vom Verfasser.)

Vor einigen Wochen erhielt ich von dem englischen Droguengeschäft Thomas Christy & Co. in London eine grössere Quantität der Wurzel einer japanischen Paeonia von starkem, aromatischem Geruch zugesandt, an welcher schon das blosse Auge kleine Krystalle einer organischen Substanz wahrnahm. Dieselbe konnte mit grösster Leichtigkeit durch Destillation mit Wasserdämpfen aus der fein gestossenen Wurzel isolirt werden. Es ist ein in feinen, farblosen Nadeln aus dem Destillat bei dem Erkalten krystallisirender Körper, der bei 47° schmilzt und in nicht unbeträchtlicher Menge, etwa zu 3—4 pCt. aus der getrockneten Wurzel zu erhalten ist.

---

[1]) O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 181, 53.
[2]) S. Cotton, Bull. soc. chim. 24, 535.
[3]) Jul. Jobst und O. Hesse, Ann. Chem. Pharm. 180, 248.

Die Verbindung ist identisch mit der Substanz, welche Prof. N. W. Nagai aus Japan kürzlich untersucht hat, und die von ihm als Peonol bezeichnet wurde. Die Resultate dieser Arbeit sind in Kürze von Hrn. Prof. Tiemann in der Sitzung der deutschen chemischen Gesellschaft vom 24. Mai mitgetheilt worden. Ich will mit Rücksicht darauf, dass diese Wurzel offenbar in der letzten Zeit in grösserer Menge nach Europa kommt und leicht auch von anderer Seite Bearbeitung finden dürfte, nur mittheilen, dass Hr. Nagai das Peonol als ein aromatisches Keton identificirt hat, welchem die Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{cases}COCH_3 & (1)\\ OH & (2)\\ OCH_3 & (4)\end{cases}$$

zukommt. Es liefert bei der Methylirung und darauf folgender Oxydation β-Dimethylresorcylsäure, bei dem Schmelzen mit Kalihydrat β-Resorcylsäure [1]). Ferner ist aus dem acetylirten Peonol Paramethoxysalicylsäure dargestellt worden. Das entmethylirte Peonol ist identisch mit dem von Nencki und Sieber (Journ. pr. Chem. N. F. 23, 147) aus dem Resorcin dargestellten Dioxyacetophenon. Die ausführliche Mittheilung wird Hr. Nagai, der die Untersuchung dieser Drogue weiterführt, in diesen Berichten veröffentlichen.

---

373. W. Will und P. Beck [2]): Zur Kenntniss des Umbelliferons.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXXIV; eingegangen am 29. Juni.)

Die Beziehungen zwischen Umbelliferon und Cumarin sind durch eine Reihe von Arbeiten aufgeklärt. Die folgende Untersuchung soll die Kenntniss dieser Beziehungen durch das Studium der Bromproducte des Umbelliferons sowie der isomeren Dimethyl- und Diäthylumbellsäuren vervollständigen.

Bei Gelegenheit des Abbaus des Aesculetins wurde schon darauf hingewiesen, dass diese Isomerien in der That existiren, d. h. dass neben der stabilen höher schmelzenden (β)-Dimethylumbellsäure eine wenig beständige, niedriger schmelzende α-Dimethylumbellsäure dargestellt werden kann. Eine kurze Mittheilung über diese Säure findet sich schon in diesen Berichten XV, 2115, dieselbe soll hier durch die nachstehenden Beobachtungen ergänzt werden. Vor allem ist die Methode

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2358.

[2]) S. a. P. Beck, Inauguraldissertation. Erlangen 1884.

der Darstellung der α-Säure verbessert worden, da sich das l. c. beschriebene Verfahren als zu zeitraubend und unsicher erwiesen hat. Man verfährt am zweckmässigsten in folgender Weise:

Es werden etwa 4 g Kaliumhydrat in ungefähr 50 ccm Methylalkohol gelöst und mit der erkalteten Lösung 5 g Umbelliferonmethyläther, sowie etwa 10 g Jodmethyl in ein Rohr eingeschlossen. Darauf wird der Aether durch andauerndes Schütteln in Lösung gebracht und das Rohr 12 — 18 Stunden der Ruhe überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich gewöhnlich etwas Jodkalium abgeschieden. Den Röhreninhalt verdampft man auf dem Wasserbade fast bis zur Trockne. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit einem geringen Ueberschuss von Salzsäure versetzt und sorgfältig zerkleinert. Die erhaltene ölige Masse wird sodann mit Natriumbicarbonat und Wasser verrieben, so lange noch eine Kohlensäureentwicklung bemerkbar ist. Die Filtrate werden unter beständigem Umrühren mit Salzsäure versetzt, wobei sich eine braune, schmierige Masse abscheidet, die nach Verlauf einiger Minuten fest wird und sich bei einigem Stehen der Flüssigkeit noch vermehrt. Die abfiltrirte Masse wird mit verdünnter Sodalösung verrieben. Aus dem Filtrat scheidet Salzsäure eine bräunliche, krystallinische Fällung aus, die, mit wenig Alkohol gewaschen, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 138° schmilzt und reine α-Säure ist. Da bei diesem Verfahren ganz in der Kälte gearbeitet wird, ist die Bildung der isomeren β-Säure ausgeschlossen. Schwierigkeiten macht nur, die unreine, braune Säure von geringen Mengen unzersetzten Aethers zu trennen. Vom Cumarin ist durch Fittig und Ebert's Arbeit bekannt, dass es in Alkalien und Alkalicarbonaten nicht ganz unlöslich ist. Ebenso ist der Umbelliferonmethyläther in letzteren Lösungen nicht ganz unlöslich, was man sofort erkennen kann, wenn man denselben mit Alkali einige Zeit stehen lässt. Die alkalische Lösung zeigt alsdann ganz deutlich blaue Fluorescenz. Der einfachste Weg der Trennung ist der, die unreine Säure mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol zu waschen, oder aber zuerst aus Benzol umzukrystallisiren, in welchen beiden Lösungsmitteln der Aether leichter löslich ist als die α-Säure. Ganz rein erhält man sie, wenn man die unreine Säure mit Baryum- oder Calciumcarbonat und Wasser kocht. Aus der Lösung fällt Salzsäure ein weisses, krystallinisches Pulver, das bereits nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 138° schmilzt.

Analysirt sind die folgenden Salze:

α-Umbelliferondimethyläthersaures Baryum,
$(C_{11}H_{11}O_4)_2Ba + 2H_2O$.

Dasselbe bildet prachtvolle, schwach röthlich gefärbte, concentrisch gruppirte Nadeln. Es wurde erhalten durch Kochen der Säure mit

Baryumcarbonat und Wasser, Eindampfen des Filtrats bis zur Syrupsconsistenz und Versetzen mit absolutem Alkohol.

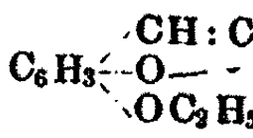
	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.14	7.24 pCt.
Ba	24.90	24.53 »

α-Umbelliferondimethyläthersaures Calcium, $(C_{11}H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$.

Wie das Baryumsalz mit Hülfe von Calciumcarbonat dargestellt. Weisse Krystallmasse.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.35	7.30 pCt.
Ca	8.04	8.04 »

Umbelliferonäthyläther,



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 1 Molekül (25 g) Umbelliferon und 1 Molekül (8.65 g) Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung mit 1 Molekül (30 g) Jodäthyl 2—3 Stunden auf dem Wasserbade am aufsteigenden Kühler. Es ist alsdann neutrale Reaction eingetreten und die Fluorescenz der alkalischen Umbelliferonlösung verschwunden. Man destillirt den Alkohol zum grössten Theil ab und giesst die Lösung unter beständigem Umrühren in Wasser. Nach einiger Zeit filtrirt man die ausgeschiedene bräunliche Krystallmasse ab. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren erhält man die Substanz in schönen, gewöhnlich schwach röthlich gefärbten Krystallblättchen, welche bei 88° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und hierbei den eigenthümlichen Geruch des Cumarins geben. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$		Gefunden
C_{11}	132	69.48	68.86 pCt.
H_{10}	10	5.26	5.45 »
O_3	48	25.26	— »
	190	100.00	

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, fast nicht in Wasser, ziemlich leicht in Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit gelber Farbe, und aus dieser Lösung wird sie durch Wasser unverändert wieder

abgeschieden. In Alkalien und Alkalicarbonaten ist sie in der Kälte fast unlöslich; beim Kochen löst sie sich jedoch, wird aber durch Säuren wieder unverändert abgeschieden.

Wie aus dem entsprechenden Methyläther, lassen sich auch aus Umbelliferonäthyläther durch Einwirkung von Alkali und Jodäthyl zwei isomere Säuren gewinnen.

α-Umbelliferondiäthyläthersäure,

α-C_6H_3(CH:CH.COOH (1), OC_2H_5 (2), OC_2H_5 (4).

Ihre Darstellung geschieht genau wie die der entsprechenden Dimethyläthersäure. Man wendet auf 5 g Umbelliferonäthyläther etwa 4 g Kaliumhydrat und 10 g Jodäthyl an, wenn man die Reaction in der Kälte vor sich gehen lässt. Es hat sich nun gezeigt, dass diese Verbindung nicht so leicht in die isomere, unten zu beschreibende β-Säure übergeht. Ihre Darstellung lässt sich daher einfach so ausführen, dass man 1 Molekül Umbelliferonäthyläther mit 1 Molekül Natrium, das man zuvor in Alkohol gelöst hat, und 1 Molekül Jodäthyl längere Zeit im Rohr bei 100° digerirt.

Die Säure lässt sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden, gewöhnlich schwach gelb gefärbten Blättchen gewinnen, die bei 106.5° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser.

	Ber. für $C_{13}H_{16}O_4$		Gefunden
C_{13}	156	66.10	66.44 pCt.
H_{16}	16	6.78	7.11 »
O_4	64	27.12	— »
	236	100.00	

β-Umbelliferondiäthyläthersäure,

β-C_6H_3(CH:CH.COOH (1), OC_2H_5 (2), OC_2H_5 (4).

Es wurden 2.5 g Natrium in Aethylalkohol gelöst und diese Lösung mit 10 g Umbelliferonäthyläther und einem kleinen Ueberschuss von Jodäthyl (9 g) im Rohr 6 Stunden bei 150° digerirt. Nach Zusatz von Wasser wird der Alkohol verjagt und die filtrirte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene harte, braune Masse wird mit Baryumcarbonat und Wasser gekocht, bis keine Säure mehr in Lösung geht. Aus der Lösung des Barytsalzes mit Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet sie glänzende,

weisse Krystalle vom Schmp. 200°, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

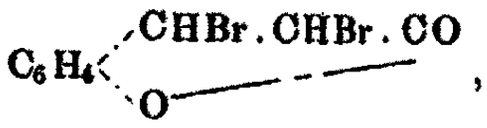
	Ber. für $H_{13}H_{16}O_4$		Gefunden
C_{13}	156	66.10	66.31 pCt.
H_{16}	16	6.78	7.20 »
O_4	64	27.12	— »
	236	100.00	

Die β-Umbelliferoudiäthyläthersäure ist in kaltem und heissem Wasser schwer löslich; von Aether wird sie leicht aufgenommen. In Alkohol löst sie sich schwerer als die isomere α-Säure. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung mit gelber Farbe.

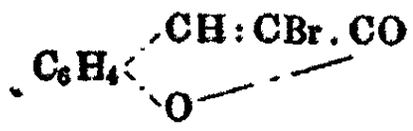
Sie wurde auch aus der α-Säure erhalten. Letztere wurde in einem Reagenzglas zum Schmelzen erhitzt und längere Zeit im lebhaften Sieden erhalten. Auch hier fand theilweise Zersetzung statt, wie an der auftretenden Kohlensäureentwicklung zu erkennen war. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse zu glänzenden Tafeln, die in Natronlauge durch Kochen gelöst, aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder in weissen Flocken bei 200° gefällt wurden.

2. Einwirkung von Brom auf die Umbelliferonalkyläther.

Wie Perkin[1]) gezeigt hat, verbindet sich Cumarin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, direct mit 2 Atomen Brom zu einem Dibromid:

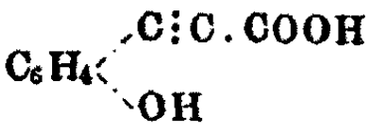


das leicht 1 Molekül Bromwasserstoff verliert und in α-Monobromcumarin:



übergeht.

Durch weitere Behandlung mit Kali entsteht aus letzterer Verbindung durch Bromwasserstoffabspaltung eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_6O_3$, die er Cumarilsäure nennt, und welche Beilstein[2]) als o-Oxyphenylpropiolsäure:



auffasst.

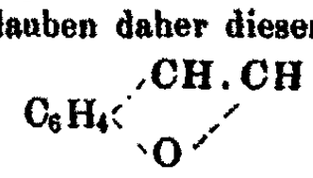
---

[1]) Journ. Chem. Soc. London 1870, 360, 1871, 37.
[2]) Handbuch d. org. Chem. S. 1500.

Fittig und Ebert[1]) zeigten nun, dass diese Formel falsch ist, dass die Cumarilsäure vielmehr eine eigenthümliche Constitution, nämlich



besitzt, also zugleich Säure und γ-Lacton ist, da sie, mit Kalk destillirt, ein Styrol, Cumaron genannt, liefert, das in Alkali unlöslich, also kein Phenol ist; sie glauben daher diesem Körper die Formel



geben zu müssen.

Es wurde nun versucht, ausgehend von dem Umbelliferon-methyl- äther und -äthyläther zu analogen Verbindungen zu gelangen, um nachzuweisen, dass die Umbelliferonalkyläther auch in ihrem Verhalten gegen Brom dem Cumarin vollständig entsprechen.

Monobromumbelliferonmethyläther,



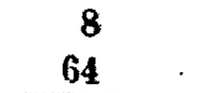
Man erhält diese Verbindung sehr leicht in folgender Weise. 5 g des feingepulverten Umbelliferonmethyläthers werden in etwa 1 L Schwefelkohlenstoff gelöst und zu der Lösung allmählich in der Kälte und unter Umschütteln eine Lösung von 5 g Brom in Schwefelkohlenstoff gesetzt. Anfangs tritt schnelle Entfärbung ein, später erfolgt dieselbe sehr langsam. Man lässt alsdann 12 Stunden stehen und destillirt den Schwefelkohlenstoff ab, wobei Ströme von Bromwasserstoffsäure entweichen. Es gelang nicht, aus dem Rückstand ein dem Perkin'schen Cumarinbromid entsprechendes Product zu isoliren. Dieser Rückstand wurde in siedendem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Schon während des Filtrirens schied sich die neue Verbindung krystallisirt ab. Sie wurde so in langen, weissen Nadeln erhalten, die nach nochmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 154—154.5° zeigten.

	Berechnet für $C_{10}H_7BrO_3$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{10}	120	47.06	—	47.60	47.44	pCt.
H_7	7	2.74	—	3.06	3.11	»
Br	80	31.37	31.30	—	—	»
O_3	48	18.83	—	—	—	»
	255	100.00				

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 162.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich in heissem Alkohol und in Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt eine grüne Fluorescenz. Beim Erhitzen giebt sie einen cumarinähnlichen Geruch.

p-Methoxycumarilsäure,



Das fein zerriebene Bromproduct wird in kleinen Portionen in überschüssige, siedende, concentrirte, alkoholische Kalilösung eingetragen. Die eintretende Reaction ist bei zu grosser Concentration der Kalilösung explosionsartig. Man mässigt dieselbe in solchem Falle durch Verdünnen der Lösung mit Alkohol. Man erhält die alkoholische Kalilösung noch einige Zeit im Sieden, versetzt alsdann mit Wasser und kocht den Alkohol weg. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die neue Verbindung in weissen Flocken ab. Dieselben werden in bekannter Weise in das Barytsalz verwandelt. Aus der Lösung des letzteren fällt Salzsäure die reine Säure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt dieselbe bei 195.5—196.5°. Sie bildet lange, weisse Nadeln, die sich leicht in Alkohol und Aether, kaum in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen. Beim Erhitzen giebt sie einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch. Mit Wasserdämpfen ist sie nur wenig flüchtig.

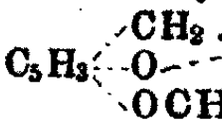
	Ber. für $C_{10}H_8O_4$		Gefunden
C_{10}	120	62.50	62.43 pCt.
H_8	8	4.16	4.53 »
O_4	64	30.83	— »
	192	100.00	

Baryumsalz, $(C_{10}H_7O_4)_2Ba + 4H_2O$.

Weisse Krystallmasse.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	12.18	12.44 pCt.
Ba	23.18	23.45 »

p-Methoxyhydrocumarilsäure,

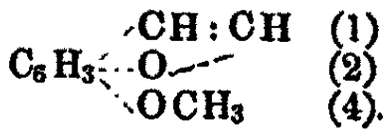


Die soeben beschriebene Säure addirt leicht und glatt 2 At. Wasserstoff. Man löst die *p*-Methoxycumarilsäure in verdünnter Sodalösung und lässt längere Zeit (18 Stunden) mit einem grossen Ueberschuss an Natriumamalgam stehen. Auf Zusatz von Salzsäure zu der filtrirten

Lösung fällt nur wenig eines weissen Niederschlags. Die angesäuerte Lösung wird daher mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Rückstand wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Die erhaltene Säure krystallisirt in schönen, harten Säulen, die bei 114° schmelzen. Sie löst sich in den üblichen Lösungsmitteln leicht. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$		Gefunden
C_{10}	120	61.86	61.90 pCt.
H_{10}	10	5.16	5.57 »
O_4	64	32.98	— »
	194	100.00	

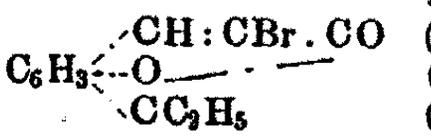
p-Methoxycumaron.



Zu seiner Darstellnng wurde das Silbersalz der *p*-Methoxycumarilsäure angewandt, das man durch Fällen der kalten Lösung des Kalksalzes mit Silbernitrat als gelbe, lichtbeständige Flocken erhält. Dasselbe wurde in einem Schiffchen im Kohlensäurestrom erhitzt. Es schmilzt und hierbei geht die Zersetzung vor sich. Es destillirt ein gelbbraunes Oel über, das mit Wasserdämpfen aus dem stark alkalisch gemachten Destillate übergetrieben wurde. Das abgehobene gelbe Oel wurde über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Fast die ganze Menge ging bei 178—180° über. So gereinigt bildet dieser interessante Körper ein farbloses, lichtbrennendes Oel, welches etwas schwerer als Wasser ist. Es ist in Alkalien unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether und verflüchtigt sich sehr leicht mit Wasserdämpfen. Es ist ausgezeichnet durch einen intensiven und charakteristischen angenehmen Blumengeruch.

	Ber. für $C_9H_8O_2$		Gefunden
C_9	108	72.97	72.58 pCt.
H_8	8	5.41	5.85 »
O_2	32	21.62	— »
	148	100.00	

Monobromumbelliferonäthyläther,

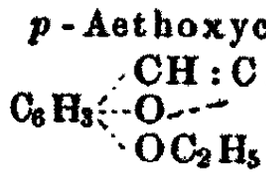


Diese Verbindung wurde wie die entsprechende Methylverbindung erhalten. Sie bildet silberglänzende Tafeln, die bei 115.5° schmelzen. Sie lösen sich schwer in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem

Alkohol und Aether. Die verdünnte alkoholische Lösung zeigt intensiv violette Fluorescenz. Beim Erhitzen giebt sie, wie die Methylverbindung, Cumaringeruch.

	Ber. für $C_{11}H_9BrO_3$		Gefunden	
C_{11}	132	49.08	—	49.19 pCt.
H_9	9	3.35	—	4.09 »
Br	80	29.74	29.10	— »
O_3	48	17.83	—	— »
	269	100.00		

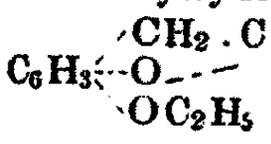
p-Aethoxycumarilsäure,



Ihre Darstellung geschieht ganz wie die der Methylverbindung. Sie bildet lange, verfilzte, glänzende Nadeln vom Schmp. 162—163°, welche sich in ihren Eigenschaften wie *p*-Methoxycumarilsäure verhalten.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden
C_{11}	132	64.08	63.7 pCt.
H_{10}	10	4.85	5.30 »
O_4	64	31.07	— »
	206	100.00.	

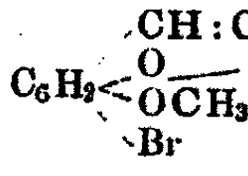
p-Aethoxyhydrocumarilsäure,



Wie die Methylverbindung dargestellt. Sie bildet harte, weisse Nadeln vom Schmp. 119°, die der *p*-Methoxyhydrocumarilsäure sehr ähnlich sind.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$		Gefunden
C_{11}	131	63.46	63.30 pCt.
H_{12}	12	5.77	6.19 »
O_4	64	30.77	— »
	208	100.00	

Dibromumbelliferonmethyläther,

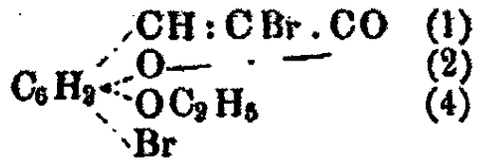


Man erhält diese Verbindung leicht, wenn man zu der Lösung des Umbelliferonmethyläthers in Eisessig Brom im Ueberschuss setzt. Schon nach kurzer Zeit scheidet sich der Körper in gelben, harten Nadeln ab. Weitere Mengen der Verbindung erhält man auf Zusatz

von Alkohol zu der Lösung in Eisessig. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in dem der Körper sehr schwer löslich ist, erhält man ihn in weissen, glänzenden Nadeln, die bei 249—251° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_6Br_2O_2$	Gefunden
Br 47.90	47.37 pCt.

Dibromumbelliferonäthyläther,

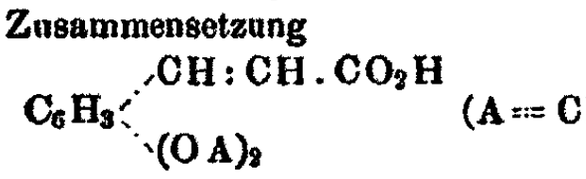


Derselbe wurde wie die vorherbeschriebene Verbindung erhalten und ist derselben ausserordentlich ähnlich. Schmp. 216°.

Ber. für $C_{11}H_8O_3Br_2$	Gefunden
Br 45.98	45.98 pCt.

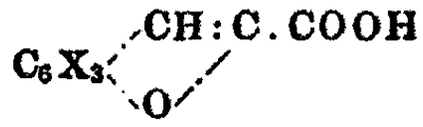
Die durch Bromirung der in Eisessig gelösten Umbelliferonalkyläther erhaltenen Bromverbindungen enthalten der Analyse zufolge zwei Atome Brom. Ob, wie angenommen, das eine Bromatom ein Wasserstoffatom des Phenyls ersetzt und das andere in den Acrylsäurerest eingetreten ist, muss erst durch weitere Versuche nachgewiesen werden, Vermuthlich werden sich beim Behandeln der Bromverbindungen mit alkoholischer Kalilauge den alkylirten Oxycumarilsäuren entsprechende bromirte Säuren bilden.

Durch vorliegende Untersuchung ist nachgewiesen worden, dass der Umbelliferonmethyläther, sowie der Aethyläther wahre Cumarine sind. Denn dieselben liefern: 1) bei der Einwirkung von Alkalialkoholaten und Jodalkylen wie das Cumarin zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung



(A = CH_3, C_2H_5);

2) beim Behandeln mit Brom dem *a*-Monobromcumarin Perkin's völlig entsprechende Verbindungen, aus denen durch Bromwasserstoffentziehung Cumarilsäuren der allgemeinen Formel



(X = H, Br u. s. w.)

erhalten werden. Diese Cumarilsäuren addiren leicht zwei Atome Wasserstoff und spalten unter geeigneten Bedingungen Kohlensäure ab und liefern styrolartige Körper: Cumarone von der Zusammensetzung



,

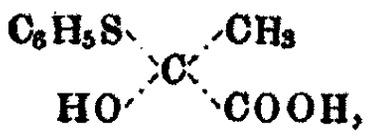
die in Alkalien unlöslich, also keine Phenole sind.

374. R. Escales und E. Baumann: Ueber Verbindungen des Phenylmercaptans mit Ketonsäuren.

(Eingegangen am 29. Juni.)

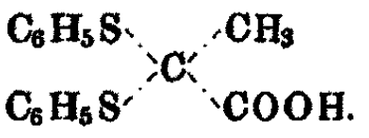
1. Phenylmercaptan und Brenztraubensäure.

Bringt man gleiche Moleküle Brenztraubensäure und Phenylmercaptan zusammen, so entsteht unter starker Erwärmung das früher beschriebene Additionsproduct, die Phenylmercaptanbrenztraubensäure



welche bei 87° schmilzt, und, wie alle Additionsproducte der Brenztraubensäure mit Mercaptan sehr leicht zersetzlich ist[1]).

α-Dithiophenylpropionsäure (Phenylmercaptolbrenztraubensäure),



Diese Säure entsteht, wenn man über das Additionsproduct von Phenylmercaptan und Brenztraubensäure bei Wasserbadtemperatur trockenes Salzsäuregas leitet[2]). Zweckmässiger lässt man die Salzsäure auf ein Gemenge von 3 Mol. Phenylmercaptan und 2 Mol. Brenztraubensäure einwirken. Dabei erhält man fast genau die dem angewandten Phenylmercaptan entsprechende Menge der neuen Säure. Die Reaction ist bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade nach ¼ Stunde beendigt. Das nach dem Erkalten erstarrte Reactionsproduct wird mit Soda gelöst; aus dieser Lösung fällt Salzsäure die bald krystallinisch erstarrende Säure aus, welche durch Umkrystallisiren aus Petroläther in sternförmig vereinigten Nädelchen gewonnen wird. Die reine Säure schmilzt bei 116—117°. Spuren von Beimengungen von Phenyldisulfid oder anderen Stoffen erniedrigen den Schmelzpunkt um einige Grade, welcher aus diesem Grunde früher bei 114 bis 115° (l. c.) gefunden wurde.

Die Dithiophenylpropionsäure erhält man auch direct bei mehrstündigem Erhitzen des Additionsproductes von Phenylmercaptan und Brenztraubensäure auf Wasserbadtemperatur, doch ist die Umwandlung hierbei keine vollständige. Sie entsteht immer, wenn das Ad-

---

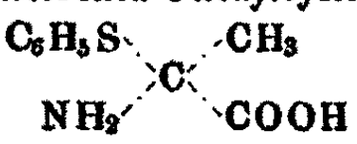
[1]) E. Baumann, diese Berichte XVIII, 262.

[2]) Vergl. E. Baumann, diese Berichte XVIII, 883.

ditionsproduct in der Wärme mit wasserentziehenden Mitteln behandelt wird. Als ersteres mit wasserfreier Blausäure einige Stunden auf 100° erwärmt wurde, trat nur diese Umwandlung ein; die dabei gebildete Dithiophenylpropionsäure war vollkommen rein.

Die in Wasser unlösliche Säure löst sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol, etwas schwerer in Petroläther. Bei stärkerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zersetzt sie sich unter Mercaptanabspaltung und Bildung unkrystallisirbarer Producte. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht bei schwachem Erwärmen eine schön violette Färbung, welche auf Wasserzusatz verschwindet. Gegen wässerige Säuren und Alkalien ist die Verbindung sehr beständig. Kochende Salzsäure ist fast ohne Einwirkung; erst beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140—150° im geschlossenen Rohr tritt Zersetzung ein unter Bildung schwarzer Massen; aber auch hierbei wurde nur wenig Mercaptan abgespalten. Durch mehrstündiges Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge wird die Säure nicht angegriffen. Die Abspaltung von Phenylmercaptan erfolgt dagegen leicht bei der Einwirkung von Natriumamalgam in wässeriger Lösung oder von Zinn und Salzsäure auf die in Alkohol gelöste Säure.

Versuche, durch Einwirkung von trockenem oder alkoholischem Ammoniak die Abspaltung eines Moleküls Mercaptan zu erzielen, und zu dem früher beschriebenen Phenylcysteïn[1])



zu gelangen, führten nicht zum Ziel.

Leitet man trocknes Ammoniak bei 140—150° über das Ammonsalz der Säure, so findet nur geringe Abspaltung von Mercaptan statt. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 140—150° noch gar nicht ein, bei etwa 200° dagegen findet völlige Zersetzung statt unter Abspaltung von viel Mercaptan und Phenyldisulfid.

Die Salze der Dithiophenylpropionsäure mit Alkalien sind in Wasser leicht löslich, unlöslich in überschüssigem Alkali. Alle übrigen Salze sind in Wasser schwer oder nicht löslich. Das Natriumsalz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in blumenkohlartigen Krystallmassen (gefunden Na 7.32 pCt., für $C_{15}H_{13}S_2O_2Na$ berechnet 7.37 pCt.).

Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslich; es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser:

$$(C_{15}H_{13}S_2O_2)\,Ba + 2H_2O.$$

Der Aethylester ist ein in Wasser untersinkendes dickes Oel, und nicht ohne Zersetzung flüchtig. Das Chlorid ist gleichfalls flüssig

[1]) Baumann, diese Berichte XVIII, 892; Zeitschr. phys. Chem. 5, 337.

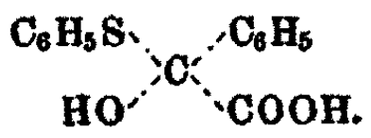
und nicht destillirbar. Das aus dem Chlorid gewonnene Amid ($C_{15}H_{13}S_2O, NH_2$) krystallisirt aus Alkohol in dicken Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 92—93°.

Analyse:

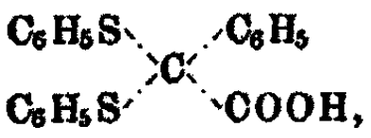
		Berechnet	Gefunden			
C_{15}	180	62.3	62.7	—	—	pCt.
H_{15}	15	5.2	5.3	—	—	»
S_2	64	22.1	—	21.99	—	»
N	14	4.8	—	—	4.8	»
O	16	—	—	—	—	»
	289					

2. Phenylmercaptan und Benzoylameisensäure.

Die Benzoylameisensäure verbindet sich mit Phenylmercaptan unter Erwärmung zu dem früher beschriebenen Additionsproduct (l. c.):



Bei Behandlung dieses Körpers mit trockner Salzsäure entsteht die Dithiophenylphenylessigsäure:



welche das vollkommene Analogon der Dithiophenylpropionsäure darstellt und wie diese gereinigt wird. Sie ist nicht in Wasser, leicht in Aether, Weingeist, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol und sehr schwer in Petroläther löslich. Aus der heissen Lösung in Benzol krystallisirt die Säure mit ½ Mol. Benzol, das langsam bei niederer Temperatur, schnell bei 100° entweicht. Sie schmilzt bei 143° und spaltet bei weiterem Erhitzen Mercaptan ab.

Analyse:

		Berechnet	Gefunden			
C_{20}	240	68.18	68.37	68.23	—	pCt.
H_{16}	16	4.54	4.57	4.60	—	»
S_2	64	18.18	—	—	18.08	»
O_2	32	9.09	—	—	—	»
	352					

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht, in überschüssigem Alkali unlöslich. Das Kaliumsalz krystallisirt in harten Krusten mit 1½ Molekülen Wasser, das bei 100° entweicht:

	Ber. für $C_{20}H_{15}S_2O_2K + 1\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Krystallwasser	6.93	6.21 pCt.
	für trockenes Salz	
Kalium	10.0	9.8 »

Die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich. Die Säure ist gegen Alkalien und Säuren ebenso beständig, wie die Dithiophenylpropionsäure.

3. Phenylmercaptan und Acetessigester.

Acetessigester giebt mit den Mercaptanen keine Additionsverbindung. Löst man ein bei niederer Temperatur festes Mercaptan z. B. *p*-Bromphenylmercaptan in Acetessigester auf und stellt die Mischung beider Körper über Schwefelsäure im Vacuum, so krystallisirt nach einiger Zeit das reine Mercaptan aus.

β-Dithiophenylbuttersäureester, $\begin{matrix} C_6H_5S \\ C_6H_5S \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2\cdots CO_2C_2H_5 \end{matrix}$.

Leitet man trockene Salzsäure in eine Mischung von Phenylmercaptan (2 Moleküle) und Acetessigester (1 Molekül), so trübt sich die Flüssigkeit nach einigen Minuten unter Erwärmung durch abgeschiedenes Wasser. Die Reaction tritt hier langsamer und weniger heftig ein als bei der Vereinigung der Mercaptane mit der Brenztraubensäure, den Aldehyden und den Ketonen der Fettreihe. Trotzdem ist es zweckmässig, die Temperatur nicht über 60—70° steigen zu lassen; die Reaction ist beendigt, wenn man die Mischung nach $\frac{1}{4}$stündigem Durchleiten der Salzsäure noch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Das ölige Reactionsproduct wird mit Wasser und Sodalösung gewaschen; in der Regel erstarrt es hierbei zu einer fettigen Krystallmasse, welche am besten aus warmem Weingeist umkrystallisirt wird.

Wenn bei der Darstellung die Temperatur bis 100° steigt oder die Reaction durch Wärmezufuhr von Aussen beschleunigt wird, so erstarrt das Reactionsproduct nicht mehr oder nur theilweise und erst nach längerem Stehen, in Folge einer Umlagerung der erst gebildeten Substanz. Diese Substanz zeigt übrigens genau die Zusammensetzung des krystallisirten Esters und liefert bei der Spaltung dieselben Producte wie letzterer, allerdings in geringerer Ausbeute. Sie ist daher wohl als ein Gemenge des krystallisirten Esters mit einem flüssigen Umwandlungsproducte anzusehen.

Der β-Dithiophenylbuttersäureester stellt aus Alkohol krystallisirt, perlmutterglänzende Blättchen dar, aus der Lösung in Petroläther erhält man durchsichtige, lange Prismen; er ist in Wasser unlöslich,

leicht in Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Petroläther und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Weingeist löslich. Er schmilzt bei 57—58°.

Analyse:

		Berechnet	Gefunden	
C_{18}	216	65.06	64.92	— pCt.
H_{20}	20	6.02	6.1	— »
S_2	64	19.26	—	19.1 »
O_2	32	—	—	— »
	332			

Der Ester ist weder für sich noch mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird er einige Zeit über 100° erwärmt, so geht er in das oben erwähnte flüssige Product über. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht beim Erwärmen eine schön kirschrothe Färbung.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure, welche mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zeigt sich keine Färbung, sondern allmähliche Zersetzung unter Abspaltung von Mercaptan. Concentrirte Salzsäure wirkt auch bei längerem Kochen so gut wie gar nicht ein.

Durch Alkalien wird der Ester beim Erwärmen sehr leicht verseift; dabei erhält man aber nicht die Dithiophenylbuttersäure, sondern, indem zugleich ein Molekül Mercaptan austritt, Thiophenylcrotonsäure. Diese Zersetzung verläuft im Sinne der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Dithiophenylbuttersäureester}}{C_{18}H_{20}S_2O_2} + H_2O = C_2H_6O + C_6H_6S + \underset{\text{Thiophenylcrotonsäure}}{C_{10}H_{10}SO_2}.$$

β-Thiophenylcrotonsäure, $CH_3 \cdots C(SC_6H_5) = CH \cdots COOH$.

Die Darstellung dieser Säure aus dem Dithiophenylbuttersäureester gelingt am besten nach folgendem Verfahren: 10 Theile des Esters werden in 50 Theilen Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und allmählich 50 Theile verdünnte Natronlauge (von 10 pCt. NaOH) zugefügt. Das Erwärmen wird so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Lösung beim Verdünnen mit Wasser kein Oel mehr abscheidet, sondern nur noch schwach getrübt wird. Die Zersetzung ist nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde beendigt. Durch Zusatz von Wasser und Salzsäure erhält man die neue Säure mit Mercaptan durchtränkt, als einen krystallinischen Niederschlag. Das beigemengte Mercaptan wird durch Destillation mit Wasserdampf beseitigt, und die Säure aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute an Thiophenylcrotonsäure beträgt ungefähr die Hälfte des Gewichtes von dem angewendeten Ester. Längeres Erhitzen verringert die Ausbeute in Folge weiterer Zersetzung der Thiophenylcrotonsäure. Die Säure krystallisirt aus heissem

Alkohol in grossen Tafeln; sie ist in kaltem Wasser unlöslich, in Benzol, Petroleumäther ziemlich leicht, in 50 Theilen kaltem, leicht in heissem Weingeist löslich. Sie schmilzt bei 176—177°, wobei sie unter Kohlensäureentwicklung zerfällt.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden		
C_{10}	120	61.86	61.5	61.8	— pCt.
H_{10}	10	5.16	5.13	5.41	— »
S	32	16.49	—	—	16.48 »
O_2	32	—	—	—	— »
	194				

Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich; aus ihrer Lösung wird in der Kälte durch Kohlensäure der grösste Theil der freien Säure gefällt; in der Wärme treibt letztere die Kohlensäure aus. Das Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt es beim Erkalten in seidenglänzenden Nadeln mit 2 Molekülen Wasser (Krystallwasser: berechnet 6.83 pCt., gefunden 6.55 pCt.). Die Baryumbestimmung ergab 26.16 pCt. Baryum (Theorie 26.27 pCt. Baryum) für trockenes Salz. Die meisten übrigen Salze sind in Wasser unlöslich; Silber, Blei, Quecksilbersalze erzeugen in der Lösung des Baryumsalzes weisse Niederschläge; Kupferacetat giebt eine hellgrüne, Eisenchlorid eine gelbe Fällung. Die Analyse des gefällten, amorphen Silbersalzes liess 35.38 pCt. Silber (Theorie 35.66) finden.

Die Thiophenylcrotonsäure giebt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine schön kirschrothe Färbung. Beim Kochen mit Kalilauge wird Mercaptan abgespalten; die Zersetzung schreitet aber nur langsam fort. Selbt bei mehrstündigem Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf 135° ist die Zersetzung unvollständig, und man gewinnt etwa die Hälfte der unzersetzten Säure wieder. Neben dem Mercaptan tritt als Spaltungsproduct Aceton auf und eine sehr geringe Menge einer in Aether löslichen Säure (Tetrolsäure?). Mit Natriumamalgam oder Zinn und Salzsäure (in alkoholischer Lösung) wird gleichfalls Mercaptan abgespalten. Brom wird unter starker Erwärmung direct aufgenommen, indem zugleich Kohlensäure abgespalten und eine indifferente Bromverbindung gebildet wird, welche aus der Lösung in Chloroform allmählich krystallisirt.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt die Thiophenylcrotonsäure glatt in Kohlendioxyd und ein farbloses Oel, das bei 206 bis 210° siedet und einen eigenthümlichen, ätherischen Geruch besitzt. Die Kohlensäureentwickelung beginnt schon beim Schmelzen der Säure; es ist indessen längeres Erhitzen bis zum Siedepunkt des Oeles erforderlich, damit die Zersetzung vollständig wird. Das Spaltungspro-

duct erstarrt in diesem Falle nach der Destillation nicht mehr. Die Analyse führte, wie zu erwarten war, zu der Formel eines Thiophenylpropylens, $C_6H_3S---C_3H_5$.

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	72.00	71.54	— pCt.
H_{10}	10	6.66	6.55	— »
S	32	21.33	—	21.31 »
	150			

Das Thiophenylpropylen ist mit Wasserdämpfen flüchtig; es färbt sich in der Kälte mit Schwefelsäure blau, beim Erwärmen wird die Färbung schmutzig violett. Mit Brom entsteht ein allmählich krystallisirendes Additionsproduct, wie es scheint derselbe Körper, welcher aus Thiophenylcrotonsäure mit Brom gebildet wird.

Die Zersetzung des β-Dithiophenylbuttersäureesters durch Alkalien ist analog der Spaltung der Dichlorbuttersäure, welche bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester gebildet wird und mit Wasser alsbald weiter zerfällt, indem, wie Froehlich und Geuther[1]) gezeigt haben, zwei isomere Chlorcrotonsäuren entstehen. Diese durch ihre Schmelzpunkte, Löslichkeit, Flüchtigkeit scharf unterscheidbaren Säuren wurden früher für isomere Körper von verschiedener Constitution gehalten und als β-Chlorisocrotonsäure (Schmelzp. 59.5°) und β-Chlorcrotonsäure (Schmelzp. 94.5°) bezeichnet. Neuerdings hat Friedrich[2]) gefunden, dass die beiden Säuren in ihrem chemischen Verhalten nicht verschieden sind, insofern bei ihrer Zersetzung genau dieselben Producte entstehen. Es liegt somit nach Friedrich bei diesen Körpern das durch unsere Formeln nicht definirbare Isomerieverhältniss vor, welches besonders bei den ungesättigten Säuren häufiger gefunden wurde. Mit dieser Auffassung stehen auch Beobachtungen von Fittig und Roeder[3]) über die isomeren Crotonsäuren in Einklang.

Es war zunächst von Interesse, festzustellen, ob bei der Verseifung des β-Dithiophenylbuttersäureesters neben der früher beschriebenen eine isomere Thiophenylcrotonsäure gebildet wird. Zu diesem Zwecke wurden 40 g des Esters in der oben geschilderten Weise verseift und die dabei gewonnene Säure durch Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Nach 2—3maligem Umkrystallisiren wurden 14 g der bei

---

[1]) Jahresber. Chem. 1869, 545 und 1871, 575.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 219, 363.
[3]) Diese Berichte XIV, 2592.

176—177° schmelzenden Thiophenylcrotonsäure rein erhalten. Beim Verdunsten aller alkoholischen Mutterlaugen wurden circa 6 g einer unreineren Säure gewonnen, die schon bei 120° anfing zu schmelzen und in Alkohol leichter löslich als die andere Säure erschien. Zur weiteren Reinigung wurde diese Säure mit Barytwasser neutralisirt und die Lösung des Barytsalzes verdunstet, wobei amorphe Niederschläge sich absetzen; da das Salz nach dem Eindampfen der Lösung nicht krystallisirte, wurde die Säure wieder abgeschieden und von Neuem aus Alkohol krystallisirt, dabei wurden weitere 3 g der bei 176° schmelzenden Säure rein erhalten; aus den Mutterlaugen resultirte schliesslich etwas mehr als 2 g einer Säure, welche bei 142—145° schmolz und in Alkohol wesentlich leichter als die höher schmelzende Säure sich löste. Die Analyse zeigte, dass auch diese Säure genau die Zusammensetzung der Thiopenylcrotonsäure besass.

		Berechnet	Gefunden
C_{10}	120	61.86	61.82 pCt.
H_{10}	10	5.16	5.17 »
S	32	16.49	— »
O_2	32	—	— »

Da aber im Uebrigen Verschiedenheiten dieser Säuren von der höher schmelzenden nicht constatirt werden konnten, so wollen wir noch dahingestellt sein lassen, ob hier überhaupt isomere Säuren vorliegen; die Schmelzpunkts- und die Löslichkeitsunterschiede könnten in Anbetracht der geringen Menge der zuletzt gewonnenen Säure auch wohl auf Spuren von Beimengungen bezogen werden, welche nicht völlig entfernt werden konnten.

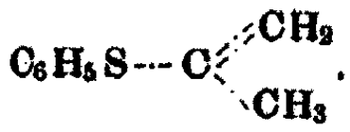
Eine weitere Aufkärung hierüber versprach die Darstellung der Thiophenylcrotonsäure aus den beiden Chlorcrotonsäuren zu liefern.

Bei der Darstellung dieser Säuren nach der Vorschrift von Geuther (l. c.) erhielten wir reichliche Mengen der bei 59.5° schmelzenden β-Chlorcrotonsäure, dagegen nur geringe Ausbeute an der Säure vom Schmelzpunkt 94°.

Das Natriumsalz der ersteren gab beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge Natriumphenylmercaptid in alkoholischer Lösung eine gute Ausbeute einer Säure, welche in jeder Hinsicht identisch ist mit der bei 176° schmelzenden Thiophenylcrotonsäure.

Dagegen lieferte bei gleicher Behandlung das Natriumsalz der bei 94° schmelzenden Chlorcrotonsäure nur eine geringe Menge einer Säure, welche mit der Thiophenylcrotonsäure grösste Aehnlichkeit, aber einen niedrigeren Schmelzpunkt als diese zeigte. Da es möglich ist, dass diese Säure nicht völlig rein gewonnen wurde, muss dieser Versuch unter günstigeren Bedingungen wiederholt werden.

Aus dem Vorstehenden erhellt, dass die beschriebene Thiophenylcrotonsäure als β-Säure zu bezeichnen ist; ihrem Spaltungsproducte kommt daher die Constitution des tertiären Thiophenylpropylens zu



4. Phenylmercaptan und Lävulinsäure.

Die Lävulinsäure giebt keine Additionsverbindung mit den Mercaptanen, verhält sich also wie der Acetessigester in dieser Beziehung.

γ-Dithiophenylvaleriansäure,  .

Bei der Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemenge von Lävulinsäure und Phenylmercaptan tritt die Reaction wie beim Acetessigester ein. Das Reactionsproduct wird mit Soda gelöst; aus der filtrirten Lösung fällt Salzsäure die in Wasser unlösliche Säure, welche aus einer Mischung von Chloroform und Aether in stark lichtbrechenden, glänzenden Prismen krystallisirt.

Die Säure ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, in Petroläther schwieriger und in Wasser nicht löslich; sie schmilzt bei 68—69° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Abspaltung von Mercaptan.

Analyse:

	Berechnet		Gefunden			
C_{17}	204	64.15	63.85.	63.92	—	pCt.
H_{18}	18	5.66	5.67	5.84	—	»
S_2	64	20.12	—	—	19.84	»
O_2	32	—	—	—	—	»
	318					

Die Alkalisalze lösen sich leicht in Wasser; aus ihren Lösungen werden sie durch Alkalilaugen abgeschieden. Die übrigen Salze sind in Wasser unlöslich. Das aus der Lösung des Natriumsalzes durch Chlorbaryum gefällte Baryumsalz ist ein weisser, undeutlich krystallinischer Niederschlag, in Wasser fast unlöslich. Die Analyse des trockenen Salzes gab 17.57 pCt. Baryum (für $(C_{17}H_{17}S_2O_2)_2Ba$ berechnet 17.72 pCt. Baryum).

Die Dithiophenylvaleriansäure ist gegen Alkalien ebenso beständig wie die Dithiophenylpropionsäure. Gegen Säuren zeigt sie dagegen ein ganz anderes Verhalten als die Mercaptanderivate der bisher untersuchten Ketonsäuren; schon bei schwachem Erwärmen derselben mit concentrirter Salzsäure tritt völlige Zersetzung in Lävulinsäure und Phenylmercaptan ein. Das letztere wird durch Destillation leicht abgetrennt. Aus dem

Destillationsrückstande wurde die Lävulinsäure mit Aether ausgeschüttelt und in Silbersalz übergeführt; die Silberbestimmung ergab 48.2 pCt. Silber, während das lävulinsaure Silber 48.4 pCt. verlangt.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass β- und γ-Ketonsäuren mit den Mercaptanen sich nicht direct vereinigen, während α-Ketonsäuren und deren Derivate (Brenztraubensäure, Benzoylameisensäure, Isatin) unter Erwärmung mit den Mercaptanen zusammentreten.

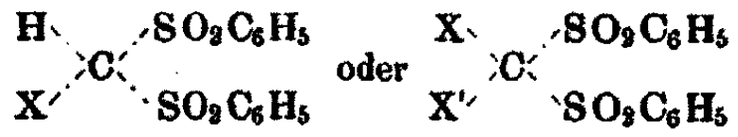
Die unter Wasserabspaltung aus den Ketonsäuren und den Mercaptanen gebildeten Verbindungen zeigen sehr bemerkenswerthe Unterschiede in ihrem Verhalten gegen Säuren und Alkalien.

Die Mercaptolderivate der α-Ketonsäuren sind die beständigsten unter diesen Verbindungen; sie werden weder von Alkalien noch von Säuren verändert.

Die entsprechende Verbindung der β-Ketonsäuren ist gegen Säuren so beständig wie die vorhergehenden Substanzen, wird aber von Alkalien leicht zerlegt unter Abspaltung der Hälfte des Mercaptans.

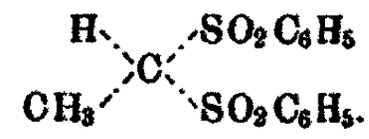
Die Mercaptolverbindung der γ-Säure ist wieder gegen Alkalien beständig, wird aber durch Säuren[1]) leicht in Mercaptan und Ketonsäure gespalten.

Weitere Unterschiede dieser Verbindungen scheint ihre Oxydation zu liefern; diese ist bei den Ketonsäurederivaten nicht so leicht auszuführen als bei den Mercaptanderivaten der Aldehyde und Ketone, welche mehr oder weniger glatt zu Disulfonen von der Zusammensetzung:



oxydirt werden können.

Die Dithiophenylpropionsäure liefert bei geeigneter Oxydation keine Säure, sondern das Disulfon des Aethylidens:



Wir werden über unsere in dieser Richtung angestellten Versuche in einer folgenden Mittheilung berichten.

Freiburg i./B., 24. Juni 1886.

---

[1]) Die leichtere Zersetzbarkeit von Lävulinsäurederivaten durch Salzsäure ist auch bei der Phenylhydrazinverbindung von E. Fischer und Jourdan (diese Berichte XVI, 2241) und bei der Isonitrosoverbindung von A. Müller (diese Berichte XVI, 1617) beobachtet worden.

375. Adolf Baeyer: Ueber die Constitution des Benzols.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Die theoretischen Speculationen über die Natur des Kohlenstoffatoms, welche ich bei Gelegenheit des Studiums der Acetylenverbindungen veröffentlicht habe [1]), erfordern zu ihrer Weiterführung vor Allem die Feststellung der Constitution des Benzols, weil dieser Kohlenwasserstoff wegen seiner grossen Beständigkeit, seiner leichten Bildung aus dem Acetylen und seiner nahen Beziehung zu den aus Methylengruppen gebildeten Ringen einen der wichtigsten Plätze unter den Verbindungen des Kohlenstoffs einnimmt. Diese Erwägung hat mich veranlasst, die noch nicht abgeschlossene Untersuchung über die Acetylenverbindungen zunächst liegen zu lassen und dafür die Erforschung der Constitution des Benzols in Angriff zu nehmen.

Was die Lösung derartiger Probleme betrifft, so neigen viele Chemiker der Ansicht zu, dass sie nicht auf dem gewöhnlichen Wege chemischer Forschung, sondern nur durch physikalische Hilfsmittel gelingen könne. Ich kann mich indessen bei dem jetzigen, noch so wenig ausgebildeten, Zustande der Molecularphysik dieser Meinung nicht anschliessen. Die chemischen Methoden zur Bestimmung der Atomverkettung übertreffen alle physikalischen derart an Sicherheit, dass es mir als eine Pflicht des Chemikers erscheint, die Beantwortung solcher Fragen nicht dem Physiker zu überlassen, sondern selbst Hand anzulegen, auch wenn die Arbeit eine mühevolle ist.

Die Fortschritte, welche die Lehre vom Benzol seit der Aufstellung der Kekulé'schen Theorie gemacht hat, beschränken sich im Wesentlichen auf eine Fortsetzung der von diesem Forscher begonnenen Discussion der Stellungsfragen. Trotz zahlloser Untersuchungen hat diese Methode zu keinem bestimmten Resultat geführt und lässt, wie bekannt, die Auswahl zwischen einer ganzen Reihe ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln. Noch weniger hat die von Kekulé und anderen Chemikern ausgeführte Untersuchung von Sprengungsstücken des Benzols, wie z. B. der Carboxytartronsäure, zur Lösung des Problems beigetragen, da die Constitution dieser Producte mit allen möglichen Formeln des Benzols in Einklang zu bringen ist.

Nach diesen Misserfolgen bleibt nur ein Weg für die Experimentaluntersuchung übrig, nämlich das Studium der Additionsproducte des Benzols. Das Benzol geht im freien und im verbundenen Zustande durch Reduction oder Anlagerung von Halogenatomen in den Kohlen-

[1]) Diese Berichte XVIII, 674 und 2269.

wasserstoff C_6H_{12} oder in Derivate desselben über. Kann man nun nachweisen, dass das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist, und ferner feststellen, mit welchen Kohlenstoffatomen sich die drei zum Benzol hinzutretenden Wasserstoffatompaare successive vereinigen, so ist dadurch die Constitution des Benzols gegeben, da kein Zweifel darüber bestehen kann, dass die addirten Atome an diejenigen Kohlenstoffaffinitäten treten, welche durch die Addition gesprengt werden.

Die gesammte Untersuchung zerfällt in folgende Abschnitte:

I. Hexahydrobenzol und Hexamethylen sind identisch.

II. Ortho-, Meta- und Para-Substitutionsproducte des Benzols liefern bei der Reduction Derivate, welche die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 1, 2; 1, 3; 1, 4 des Hexamethylens enthalten.

III. Die nach dem zweiten Satze möglichen Formeln des Benzols.

IV. Die Stellung der sprengbaren Bindungen im Benzol.

Die den drei ersten Abschnitten zu Grunde liegenden Experimentaluntersuchungen sind schon veröffentlicht, nämlich in den drei Abhandlungen [1]): »Ueber die Synthese des Acetessigesters und des Phloroglucins«, »Ueber das Trioxim des Phloroglucins« und »Ueber den Succinylobernsteinsäureäther«. Wenn ich in denselben den Zweck und den inneren Zusammenhang meiner Versuche nicht angedeutet habe, so geschah es, um die theoretischen Folgerungen bei einer späteren Gelegenheit besser zusammenfassen zu können. Ich bedauere, dass Ladenburg [2]) dadurch veranlasst worden ist, aus den Resultaten Schlüsse zu ziehen, welche nach der weiter unten folgenden Auseinandersetzung nicht haltbar sind.

Der vierte Abschnitt enthält endlich die neu angestellten Versuche, welche übrigens noch nicht abgeschlossen sind.

I. Hexahydrobenzol und Hexamethylen sind identisch.

Die Identität des Reductionsproductes des Benzols mit dem aus sechs Methylengruppen gebildeten Ringe — dem Hexamethylen — konnte zur Zeit der ausschliesslichen Herrschaft der Kekulé'schen Benzolformel als selbstverständlich nicht in Frage kommen. Nach der Aufstellung der Prismenformel verhielt sich die Sache indessen nicht mehr so einfach, da diese die Constitution von vier verschiedenen Hexahydrobenzolen gestattet, nämlich Hexamethylen, Methylpentamethylen, Dimethyltetramethylen und Trimethyltrimethylen.

Es lässt sich nun zunächst für einige Fälle direct beweisen, dass das Hexahydrobenzol mit dem Hexamethylen identisch ist. Der Suc-

[1]) Diese Berichte XVIII, 3454; XIX, 159, 428.

[2]) Diese Berichte XIX, 971.

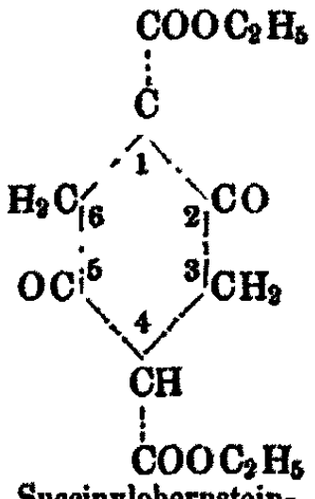
cinylobernsteinsäureäther ist mit voller Sicherheit als ein Derivat des Hexamethylens erkannt. Dioxyterephtalsäureäther geht durch Reduction in Succinylobernsteinsäureäther über, folglich verwandelt sich das Benzol bei dieser Reaction in Hexamethylen.

Gegen die Verallgemeinerung dieses Satzes für alle Benzolderivate ist vom Standpunkte der Prismenformel der Einwand möglich, dass das Benzol bald in der einen, bald in der anderen Weise reducirt werden könnte. Da indessen weiter unten gezeigt werden wird, dass diese Formel auf Grund des Verhaltens des Succinylobernsteinsäureäthers — also unabhängig von der Frage, ob es verschiedene Hexahydroverbindungen giebt — unzulässig ist, so kann die Identität des Hexahydrobenzols mit Hexamethylen ganz allgemein als festgestellt angesehen werden.

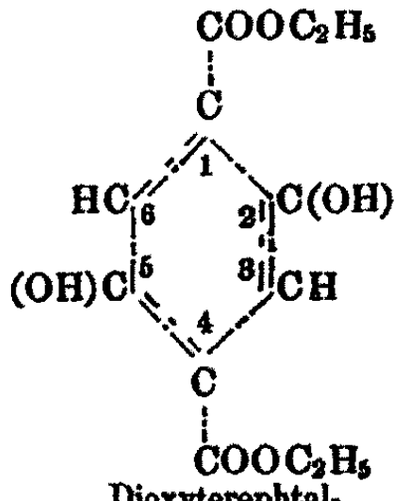
II. Ortho-, Meta-, Para-Substitutionsproducte des Benzols liefern bei der Reduction Derivate des Hexamethylens, welche die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 1, 2; 1, 3; 1, 4 enthalten.

Dieser Satz, welcher sich auch so ausdrücken lässt, dass die Kohlenstoffatome des Benzols bei der Reduction zu Hexahydrobenzol dieselben Stellungen beibehalten, welche sie im Kekulé'schen Benzol einnehmen, lässt sich leicht durch Bildung und Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers und des Phloroglucintricarbonsäureäthers beweisen.

Zunächst ist durch die Untersuchungen von Herrmann [1]), Geuther und seinen Schülern [2]), Ebert [3]) und mir festgestellt worden, dass dem Succinylobernsteinsäureäther und dem davon sich ableitenden Dioxyterephtalsäureäther unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Benzolformel folgende Formeln zukommen:



Succinylobernsteinsäureäther.

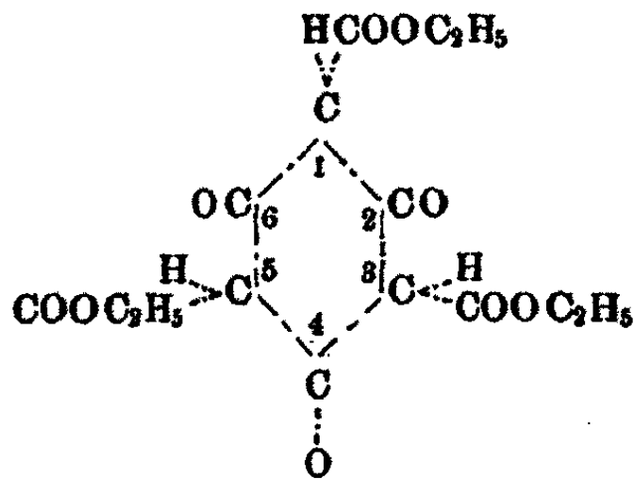


Dioxyterephtalsäureäther.

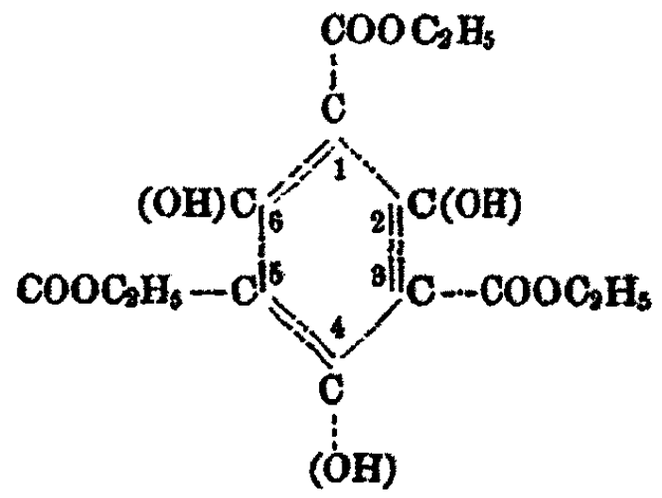
[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 306.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 219, 71 u. 119.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 229, 45.

Ein Blick auf diese Formeln genügt, um sich zu überzeugen, dass bei dem Uebergange von Dioxyterephtalsäureäther in Succinylobernsteinsäureäther zwei Parastellungen erhalten bleiben, nämlich die der Carbäthoxyle und die der Ketonsauerstoffatome resp. Hydroxyle. Ob dagegen das in der Orthostellung zum Carbäthoxyl (1) befindliche Hydroxyl (2) seinen Platz behält, oder in die Stellung (5) rückt, bleibt zweifelhaft, d. h. ob die Orthostellung erhalten bleibt, oder ob sie in die Metastellung übergeht.

Andererseits lässt sich aber durch die Bildung des Phloroglucintricarbonsäureäthers aus Malonsäureäther beweisen, dass die Metastellung beim Uebergang vom secundären Ringe in den tertiären nicht in die Ortho- oder Parastellung verwandelt wird, da aus der Synthese die 1, 3 Stellung der Sauerstoffatome im secundären Ringe und aus dem sonstigen Verhalten des Phloroglucins die Metastellung der Hydroxyle hervorgeht.

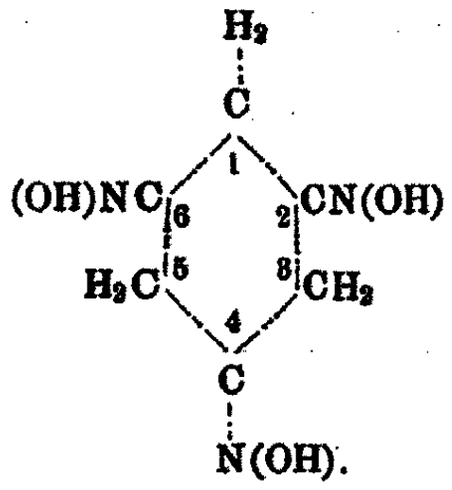


Secundäre Form.



Tertiäre Form.

Der Einwand, dass die Existenz der secundären Form nicht nachgewiesen ist, wird beseitigt durch die Bildung des Trioxims des Phloroglucins, welches keine andere Formel haben kann als:



Da hierdurch endlich die Erhaltung der Metastellung bewiesen wird, so folgt als selbstverständlich, dass dies auch für die Orthostellung der Fall ist.

III. Die nach dem zweiten Satze möglichen Formeln des Benzols.

Der in dem zweiten Abschnitt enthaltene Satz, den ich den »zweiten Satz« nennen will, wird den meisten, an die Kekulé'sche Formel gewöhnten Lesern als selbstverständlich erscheinen. Dem ist aber nicht so, da durch denselben eine von den bisher für möglich gehaltenen Benzolformeln beseitigt wird, nämlich die Prismenformel.

Das Prisma besteht aus 2 Dreiecken, welche durch die drei, den Parabindungen entsprechenden Kanten, die »Parakanten«, zusammen gehalten werden. Will man nun aus dem Prisma ein Hexamethylen herstellen, so muss man eine Parakante und 2 Dreieckskanten sprengen. Versucht man 2 Parakanten zu öffnen, so erhält man ein Ditrimethylen:



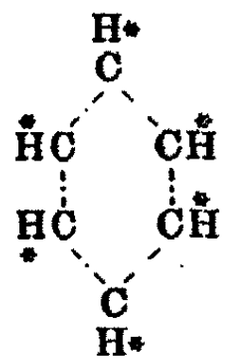
aus dem durch weitere Reduction das Hexamethylen nicht gebildet werden kann.

Wenn ferner zwei Substituenten, welche im Prisma in der Parastellung stehen, auch im Hexamethylen die Stellung 1.4 einnehmen sollen, so muss die entsprechende Parakante gesprengt werden, wie ein Blick auf das Prismamodell zeigt. Da nun bei der Reduction des Dioxyterephtalsäureäthers zu Succinylobernsteinsäureäther zwei Parastellungen, nämlich die der Hydroxyle und die der Carbäthoxyle, erhalten bleiben, so müssten zwei Parakanten des Prismas gesprengt werden, was nicht möglich ist. Die Prismenformel ist demnach unhaltbar.

Für die nach Beseitigung des Prismas noch möglichen Formeln des Benzols erhält man den allgemeinsten Ausdruck, wenn man sich

vorstellt, dass jedes Methylen des Hexamethylens ein Wasserstoffatom verliert, während zugleich die dadurch freiwerdenden sechs Affinitäten der sechs Kohlenstoffatome entweder frei bleiben oder sich zu je zwei in verschiedenen Stellungen sättigen. Da bei der Reduction des Benzols 3 Bindungen gesprengt werden und 6 erhalten bleiben, so kann man die Formel desselben für alle Fälle so construiren, dass die 6 Kohlenstoffatome durch die 6 bleibenden Bindungen zu einem Ringe zusammengehalten werden, während die 3 sprengbaren Bindungen beliebig vertheilt werden können. Um Missverständnisse zu vermeiden, bemerke ich, dass die sprengbaren Bindungen nicht nothwendigerweise schwächer sein müssen, da es z. B. bei der doppelten Bindung, wie sie im Kekulé'schen Benzol vorkommt, nicht festgestellt ist, ob sie aus zwei schwächeren Bindungen von gleicher Stärke besteht, oder aus einer starken und einer schwachen.

Die hieraus sich ableitende Formel des Benzols ist folgende:



in der die Sterne die freien oder paarweise gebundenen und im letzteren Falle auflösbaren Affinitäten bedeuten.

Die Art und Weise der Bindung dieser sechs Affinitäten *lässt sich* nun feststellen, wenn es gelingt, 2, 4, 6 Atome oder Gruppen damit zu verbinden und dann die Stellung dieser Substituenten des Di-, Tetra- und Hexahydrobenzols entweder in dem daraus regenerirten Benzol oder im Hexahydrobenzol nachzuweisen, was nach Satz II gleichbedeutend ist.

Bei freien Affinitäten würde kaum auf eine Regelmässigkeit bei der Addition zu rechnen sein. Bei der Kekulé'schen Formel müssten die addirten Elemente an benachbarte, bei der von Claus[1]) bevorzugten an gegenüberliegende, bei der Dewar'schen[2]) einmal an gegenüberliegende und zweimal an benachbarte Kohlenstoffatome treten.

Gegen die beiden zuletzt genannten Formeln hat man eingewendet, dass die erstere drei Orthostellungen ergebe und die letztere zwei Monosubstitutionsproducte. Lässt man diesen Einwand gelten, so wäre

---

[1]) Theoret. Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie. Freiburg, 1867, S. 207.

[2]) R. Meyer, Lehrbuch der organ. Chemie, S. 86.

damit die Richtigkeit der Kekulé'schen Formel bewiesen, da die Hypothese der Existenz freier Affinitäten in hohem Grade unwahrscheinlich ist. Da aber in neuerer Zeit viele Stimmen zu Gunsten der Dewar'schen Formel laut geworden sind und man andererseits die Bedenken gegen die Claus'sche Formel durch die Annahme beseitigen kann, dass die sprengbaren Bindungen in ihrem Einflusse auf die Natur der Stellung gegen die nicht sprengbaren zurücktreten, so habe ich es für nöthig gehalten, die Stellung der sprengbaren Bindungen zum Gegenstande einer Experimentaluntersuchung zu machen, deren erster Theil in dem folgenden Abschnitte enthalten ist.

IV. Die Stellung der sprengbaren Bindungen des Benzols.

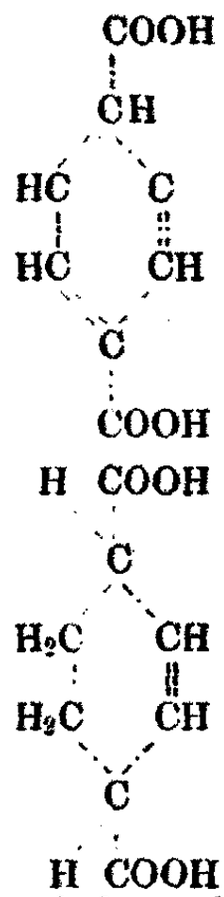
Erster Theil.

Die Tetrahydrophtalsäure, welche ich vor längerer Zeit[1]) beschrieben habe, geht durch Addition von zwei Bromatomen und Austausch derselben gegen Hydroxyl in eine Art von Weinsäure, die Tartrophtalsäure, über. Könnte man die Stellung der beiden Hydroxyle in der Letzteren ermitteln, so würde dadurch auch die Situation der entsprechenden sprengbaren Bindung in der Tetrahydrophtalsäure gegeben sein. Mangel an Material, sowie die Erwägung, dass die durch Destillation der Hexahydropyromellithsäure erhaltene Tetrahydrophtalsäure möglicherweise nicht mit einem Reductionsproduct der Phtalsäure identisch sein könnte, hielten mich damals von der weiteren Verfolgung dieses Gedankens ab. Bei der Wiederaufnahme desselben ging ich von den leichter zugänglichen Reductionsproducten der Dicarbonsäuren des Benzols aus. Es stellte sich heraus, dass Tere- und Isophtalsäure zwar nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme von Natriumamalgam reducirt und dabei gleich in die Tetrahydrosäuren übergeführt werden. Die Phtalsäure, welche nach Graebe und Born von Natriumamalgam in der Kälte in etwa 14 Tagen zu Dihydrophtalsäure reducirt wird, erleidet diese Veränderung in der Hitze schon nach wenigen Stunden, nimmt dann aber nicht mehr Wasserstoff auf.

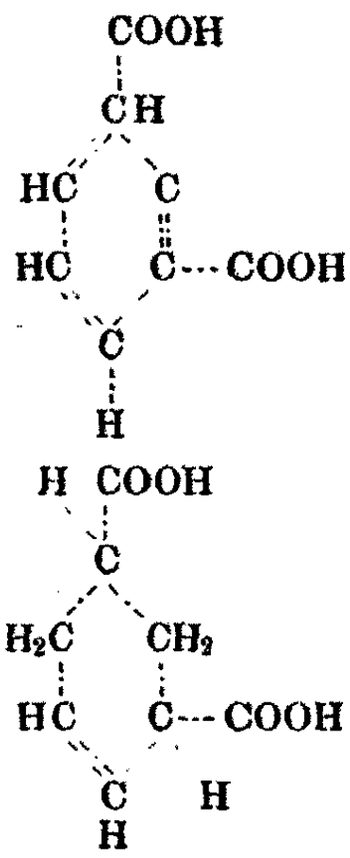
Diese bemerkenswerthe Verschiedenheit zwischen der Phtalsäure einerseits und der Tere- und Isophtalsäure andererseits lässt sich erklären, wenn man, unter Zugrundelegung der Kekulé'schen Formel, von der Annahme ausgeht, dass nur diejenigen doppelten Bindungen reducirt werden, welche Kohlenstoffatomen angehören, die mit einem Carboxyl in Verbindung stehen.

---

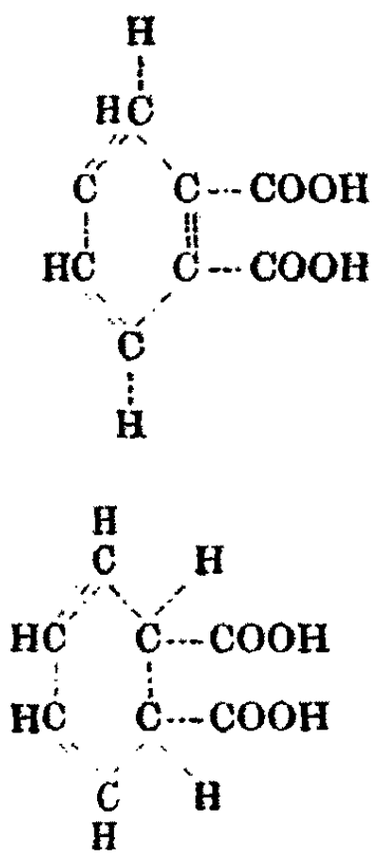
[1]) Ann. Chem. Pharm. 166, 346.



Tetrahydroterephtalsäure



Tetrahydro-Isophtalsäure

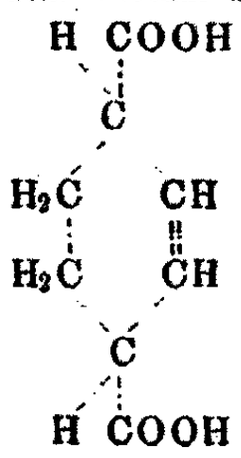


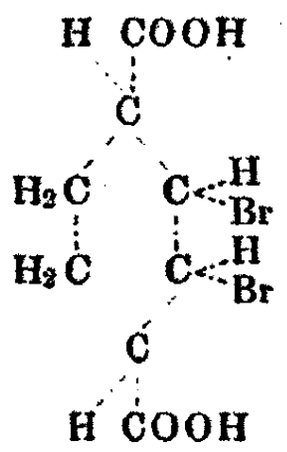
Dihydro-Phtalsäure.

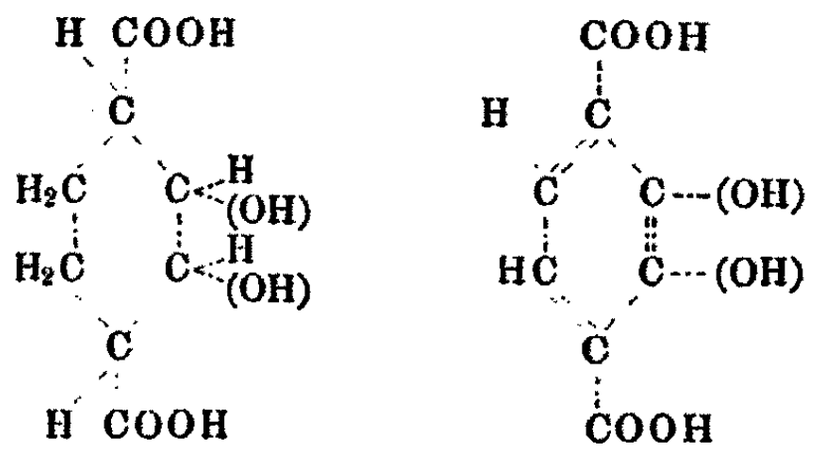
Eine zweite, höchst bemerkenswerthe Thatsache ist die, dass die theilweise reducirten Säuren sich gegen Brom wie gewöhnliche ungesättigte Säuren verhalten. So nimmt Dihydrophtalsäure und Tetrahydroterephtalsäure unter denselben Bedingungen zwei Atome Brom auf, wie die Zimmtsäure, so findet die Addition von zwei Atomen Brom zu den Aethern dieser Säuren ebenso momentan statt, wie dies beim Zimmtsäureäther und Fumarsäureäther der Fall ist.

Könnte man die Stellung der addirten Bromatome bestimmen, so würde dadurch die Situation der sprengbaren Bindungen, und folglich auch die Constitution des Benzols gegeben sein. Dies ist nun in der That möglich, da die weiter unten beschriebene, von dem Dibromid der Tetrahydroterephtalsäure abgeleitete Oxysäure bei der Behandlung mit Brom ein Product liefert, welches mit Tetrabrombrenzcatechin identisch ist.

Folgende Formeln geben ein Bild von der Vorstellung, welche ich mir von dem Verlauf dieser Reaction mache:







Tetrahydroterephtalsäure.

Mohs giebt an, dass er durch Behandlung von Terephtalsäure mit Natriumamalgam in der Kälte eine Dihydroterephtalsäure erhalten habe, welche beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung reducirend wirkt. Diese Beobachtung ist nicht richtig. Lässt man Terephtalsäure mit wenig Wasser und Natriumamalgam in der Kälte stehen, so wird dieselbe nicht reducirt. Es ist daher anzunehmen, das Mohs eine unreine Säure in der Hand gehabt hat, womit auch übereinstimmt, dass die Hydroterephtalsäuren nicht reducirend auf Silberlösung einwirken. Dagegen gelingt die Reduction der Terephtalsäure leicht in der Wärme.

Kocht man 5 g Terephtalsäure, in möglichst wenig Natronlauge gelöst, unter allmählichem Zusatz von Natriumamalgam — es ist im Ganzen für diese Menge 1 Pfd. 4proc. Amalgam nöthig — in einem kleinen mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben 20 Stunden lang, so ist die ganze Menge der Säure in Tetrahydroterephtalsäure verwandelt. Ein Zwischenproduct konnte nicht beobachtet werden; ebenso gelingt es nicht, durch längeres Kochen die Reduction weiter zu treiben. Salzsäure und Zinkstaub wirken in derselben Weise, nur viel langsamer. Zur Reinigung der Säure wird die alkalische Flüssigkeit neutralisirt, von der abgeschiedenen Kieselsäure abfiltrirt, angesäuert und die abgeschiedene Säure aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Tetrahydroterephtalsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich in 120 Theilen kochendem und scheidet sich beim Abkühlen in baumförmig angeordneten, kleinen Prismen fast vollständig ab. Sie ist dadurch leicht von der in kochendem Wasser nur spurenweise löslichen Terephtalsäure zu unterscheiden. Beim Erhitzen schmilzt sie über 300° und sublimirt.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

		Berechnet	Gefunden		
C_8	96	56.47	56.2	56.3	pCt.
H_{10}	10	5.88	5.7	5.9	»
O_4	64	37.64	—	—	»

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag, der sich am Licht schwärzt.

Tetrahydroterephtalsäuredimethyläther.

Denselben erhält man entweder durch Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl oder durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Säure als ein fenchelartig riechendes Oel, welches bald zu sehr grossen, bei 39° schmelzenden Prismen erstarrt. Aus Aether krystallisirt derselbe in zolllangen Nadeln. Die ätherische Lösung giebt, mit Natriumalkoholat versetzt, einen rosenrothen, sehr vergänglichen Niederschlag, ähnlich wie der Succinylobernsteinsäureäther. Die Lösungen des Aethers fluoresciren blau.

Resultat der Analyse:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	60.6	60.7 pCt.
H_{14}	14	7.0	7.0 »
O_4	64	32.3	— »

Hexahydroterephtalsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde die Tetrahydroterephtalsäure mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 6 Stunden lang auf etwa 240° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit schwefliger Säure entfärbt, die abgeschiedene Säure in Soda gelöst, wieder ausgefällt und aus heissem Wasser umkrystallisirt, aus dem sie sich beim Erkalten in kleinen Prismen abscheidet. Die Säure ist auffallender Weise in Wasser weniger löslich als die Tetrahydroterephtalsäure, von der sie sich leicht durch ihre Beständigkeit gegen alkalische Permanganatlösung unterscheiden lässt, da die Tetrahydrosäure durch dieses Reagens schon in der Kälte sofort in Oxalsäure verwandelt wird. Die Hexahydrosäure schmilzt bei etwa 295° und sublimirt.

Der Dimethyläther sieht ebenso aus wie jener der Tetrahydrosäure, schmilzt aber erst bei 58° und fluorescirt nicht in ätherischer oder alkoholischer Lösung.

Die Analyse der Hexahydroterephtalsäure gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	55.8	55.9 pCt.
H_{12}	12	6.9	6.8 »
O_4	64	37.2	— »

Tetrahydroisophtalsäure.

Die Isophtalsäure lässt sich bedeutend schwerer reduciren als die Terephtalsäure, auch ist die Ausbeute sehr viel geringer, was wahrscheinlich einer Reduction der Carboxylgruppen zuzuschreiben ist.

Nach 2—3tägigem Kochen von 2 g der Säure mit Natriumamalgam in der oben beschriebenen Weise ist die Reduction vollendet. Die Säure krystallisirt aus Wasser in Nadeln und ist in heissem Wasser leicht, in kaltem ziemlich löslich. Sie schmilzt bei 199°.

Analyse der Säure:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	56.47	56.3 pCt.
H_{10}	10	5.88	6.0 »
O_4	64	37.64	— »

Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der bei der Analyse 56.1 pCt. Silber ergab, berechnet 56.2 pCt. Silber.

Der Dimethyläther ist ein Oel, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Dihydrophtalsäure.

Graebe und Born [1]) geben an, dass die Hydrophtalsäure nicht weiter reducirbar ist und sich beim Behandeln mit Natriumamalgam in der Hitze und in saurer Lösung in eine harzige Masse verwandelt. Ich kann dieses Resultat nur bestätigen, da selbst bei 4tägigem Kochen der Hydrophtalsäurelösung mit Natriumamalgam keine Veränderung der Säure zu bemerken war. Die Angabe derselben Autoren [2]), dass man bei der Reduction der Phtalsäure wegen eintretender Verharzung nicht erhitzen darf, ist dagegen unrichtig, da sich die Phtalsäure am besten nach der oben beschriebenen Methode, durch Kochen mit Natriumamalgam und Wasser, schon in einem Tage quantitativ ohne Auftreten von Nebenproducten reduciren lässt.

Einwirkung von Brom auf die reducirten Benzoldicarbonsäuren.

Dibromhexahydroterephtalsäure. Die Tetrahydroterephtalsäure nimmt in der Kälte langsam Brom auf, wird aber nicht vollständig in das Dibromid verwandelt, was offenbar eine mechanische Ursache hat, da die Bromirung in ätherischer Lösung quantitativ verläuft.

Zur Darstellung dieser Substanz wurden 10 g gefällte und getrocknete Tetrahydroterephtalsäure mit 100 g einer etwa 5proc. ätherischen Bromlösung übergossen und unter häufigem Umschütteln mehrere Stunden stehen gelassen. Nach dem Abgiessen des Aethers wurde die Operation so oft wiederholt, bis die Säure nahezu gelöst

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 142, 345.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 142, 334.

war. Die vereinigten ätherischen Lösungen, deren Gewicht etwa 500 g betrug, wurden mit schwefliger Säure entfärbt und mit Soda ausgezogen. Hieraus fällte dann Salzsäure die Substanz in Form von würfelförmigen Krystallkörnern. Die Säure enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches beim Erwärmen wegen gleichzeitiger Zersetzung der Substanz nicht auszutreiben ist.

Analyse von $C_8H_{10}Br_2O_4 + H_2O$.

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	27.5	27.7	— pCt.
H_{12}	12	3.4	3.7	— »
Br_2	160	45.9	45.8	45.6 »

Dibromhexahydroterephtalsäuredimethyläther.

Bringt man Brom in der berechneten Menge mit dem Methyläther der Tetrahydroterephtalsäure zusammen, so vereinigen sich dieselben unter starker Erwärmung sofort. Die Masse erstarrt nach dem Erkalten zu sehr grossen Prismen, welche mit schwefliger Säure gewaschen und zur Entfernung geringer Spuren einer öligen Substanz auf einem Thonteller getrocknet wurden. Der Aether schmilzt bei 73° und krystallisirt aus Aether in sehr grossen Prismen.

Analyse von $C_{10}H_{14}O_4Br_2$.

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	33.5	33.6	— pCt.
H_{14}	14	3.9	3.9	— »
Br_2	160	44.6	—	44.2 »

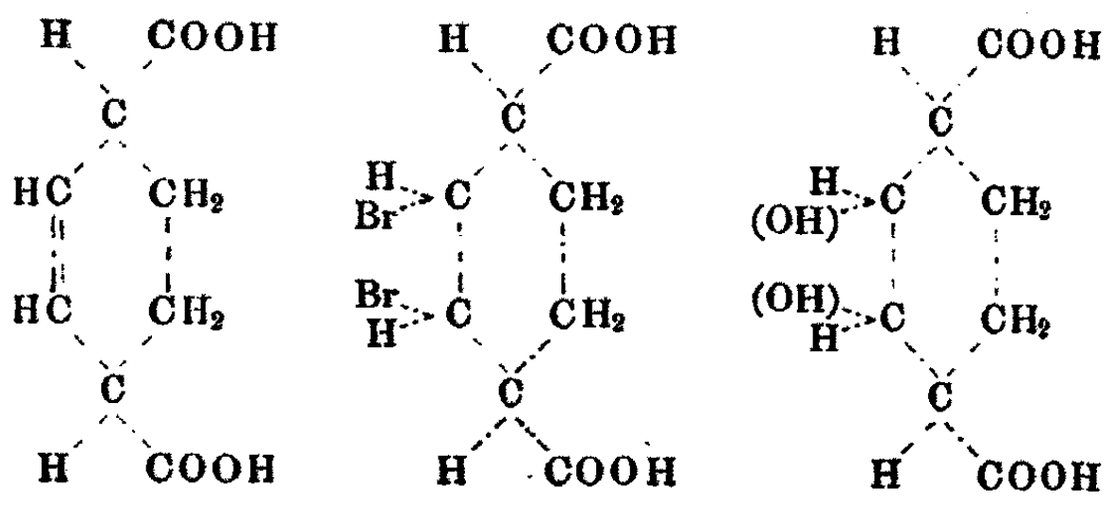
Ebenso wie die Bedingungen, unter welchen sich das Brom mit der Tetrahydroterephtalsäure verbindet, ganz ähnliche sind wie bei der Fumarsäure und der Zimmtsäure, so entspricht auch die Festigkeit der Bindung des Broms in der Dibromhexahydroterephtalsäure und ihrem Aether der des Halogens in der Dibrombernsteinsäure, dem Zimmtsäuredibromid und ihren Aethern. In Wasser ist die Dibromhexahydroterephtalsäure ungefähr ebenso leicht löslich wie die Tetrahydroterephtalsäure; beim kurzen Kochen damit wird sie nicht zersetzt, beim Erwärmen mit Natronlauge werden dagegen 2 Moleküle Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung einer Säure, welche der Terephtalsäure sehr ähnlich sieht und bei der Analyse die Zusammensetzung einer Dihydroterephtalsäure zeigte:

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	57.14	56.8 pCt.
H_8	8	4.76	5.0 »
O_4	64	38.21	— »

Ob dieser Körper eine einheitliche Substanz ist, habe ich noch nicht mit völliger Sicherheit feststellen können, da der Methyläther desselben nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Um die Stellung der Bromatome zu bestimmen, wurde der Aether und die Säure mit weingeistiger Cyankaliumlösung erhitzt. In beiden Fällen wurde Tetrahydroterephtalsäure resp. deren Aether zurückgebildet, nur verläuft die Reaction bei Anwendung des Aethers bei höherer Temperatur als der des Wasserbades. Bessere Resultate wurden bei der Behandlung der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd erhalten. Trägt man nämlich dieses in der berechneten Menge, um Bromsilber zu bilden, in die heisse, wässrige Lösung der Dibromhexahydroterephtalsäure ein, so scheidet sich die Gesammtmenge des Broms sofort als Bromsilber aus. Die farblose Flüssigkeit liefert, nach Entfernung des etwa vorhandenen gelösten Silbers mittelst Salzsäure, beim Eindampfen einen Syrup, der von einer geringen Menge ausgeschiedener, schwer löslicher Krystalle abfiltrirt wurde. Leider konnte weder die Säure noch ein Salz bisher krystallisirt dargestellt werden. Indessen ist es nach der Entstehung und der leichten Löslichkeit derselben in Wasser sehr wahrscheinlich, dass sie eine Dioxyhexahydroterephtalsäure ist.

Wenn die Kekulé'sche Formel richtig ist, so müssen die beiden Bromatome und somit auch die beiden Hydroxylgruppen in der Orthostellung stehen, wie man aus folgenden Formeln ersieht:



Um dieses nachzuweisen würde es genügen, die Dioxysäure in Brenzcatechin oder ein Derivat desselben zu verwandeln. In der That wurde durch Behandlung der Säure mit Brom eine Substanz erhalten, deren wässrige Lösung sich mit Eisenchlorid intensiv blau färbte, und die sich als Tetrabrombrenzcatechin erwies.

Wenn diese Versuche bisher auch noch zu keinem Abschluss gelangt sind, so wird doch durch sie bewiesen, dass im Benzol wenigstens eine doppelte Bindung vorhanden ist.

Dibromtetrahydrophtalsäure.

Graebe und Born[1]) geben an, dass beim Eintropfen von Brom in eine wässrige Lösung von Hydrophtalsäure die Farbe des Broms verschwindet. Sie beobachteten ferner, dass beim Erwärmen der Flüssigkeit Kohlensäure entweicht unter Bildung von Benzoësäure und Phtalsäure.

Trockene Hydrophtalsäure verbindet sich, wie ich beobachtet habe, sehr leicht mit zwei Atomen Brom unter Bildung der Dibromtetrahydrophtalsäure. Zur Darstellung derselben lässt man auf die Säure, welche in Portionen von $^1/_2$ g auf Uhrgläsern vertheilt ist, etwa 12 Stunden Bromdampf einwirken. Das zerflossene Product wurde nach dem Abdunsten des Broms in Soda gelöst, die Lösung nach dem Filtriren angesäuert, wobei sich die neue Säure in Form von Oeltropfen abscheidet. Nach dem Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben erhält man die Substanz als farblosen Syrup, der im Vacuum zum grössten Theil zu gut ausgebildeten Rhomboëdern erstarrt.

Die Analyse der halbfesten Substanz gab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C_8	96	29.2	29.2	— pCt.
H_8	8	2.4	2.7	— »
O_4	64	19.5	—	— »
Br_2	160	48.9	—	48.8 »

Die Untersuchung dieser Substanz ist noch im Gange; ebenso die der Dibromhexahydroisophtalsäure.

Die weitere Fortsetzung dieser Untersuchung wird hoffentlich die in dem theoretischen Theil angeregten Fragen zu einer endgültigen Entscheidung bringen.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Homolka für die mir bei dieser Arbeit gewährte eifrige Unterstützung meinen besten Dank.

---

[1]) l. c. S. 342.

376. P. Jacobson: Oxydationsproducte des Phenylsulfurethans.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Vor einigen Wochen[1]) berichtete ich über die Oxydation des Phenylsulfurethans mit Kaliumferricyanid in kalter, alkalischer Lösung und erwähnte einige Beobachtungen, welche andeuteten, dass bei dieser Reaction das Phenylsulfurethan zum geringen Theil in analoger Weise, wie die Thioanilide, verändert wird, d. h. dass entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_5.O.C\begin{cases}SH\\N.C_6H_5\end{cases} + O = H_2O + C_2H_5.O.C\begin{cases}S\\N\end{cases}C_6H_4$$

A. W. Hofmann's Aethoxysenföl[2]) gebildet wird. Durch eine Veränderung der Oxydationsbedingungen, die darin besteht, dass man die Reaction in der Wärme ausführt und stets für einen erheblichen Ueberschuss des Oxydationsmittels sorgt, gelingt es, letzteren Reactionsverlauf zum Hauptprocess zu gestalten.

18.4 g Phenylsulfurethan werden fein zerrieben, behufs leichterer Benetzbarkeit mit etwas Alkohol durchfeuchtet und mit 150 ccm Natronlauge (specifisches Gewicht 1.3) übergossen. Die mit Wasser auf 400 ccm verdünnte Lösung wird in Portionen von je 20 ccm in Zwischenräumen von 5 Minuten zu 600 ccm einer 20procentigen Kaliumferricyanidlösung zugefügt, deren Temperatur auf 80—90° erhalten wird. Nachdem alles eingetragen ist, wird abgekühlt, mit Aether ausgeschüttelt und der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung mit Wasserdampf destillirt. Das Aethoxysenföl geht rasch als schweres, gelbes, angenehm riechendes Oel über. Man unterbricht die Destillation, wenn die übergehenden Oeltropfen im Kühler zu krystallisiren beginnen; was dann noch folgt, ist Phenylsulfurethan[3]). Da das so erhaltene Aethoxysenföl in Folge von Verunreinigungen nicht krystallisiren wollte, auch kein krystallisirtes Platinsalz lieferte, so wurde auf seine Reindarstellung verzichtet und gleich durch Verseifung daraus das Oxysenföl[4]) dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde es in viel concentrirter Salzsäure gelöst und diese Lösung unter Rückfluss gekocht. Es scheidet sich bald ein schweres Oel ab, das an den käl-

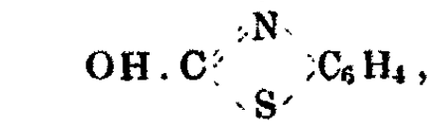
---

[1]) Diese Berichte XIX, 1076. [2]) Diese Berichte XIII, 10.

[3]) Das Auftreten desselben an dieser Stelle erklärt sich daraus, dass in der ursprünglichen alkalischen Lösung noch unverändertes Phenylsulfurethan zugegen war und letzteres beim Schütteln seiner alkalischen Lösung mit Aether, wie ein besonderer Versuch zeigte, in reichlicher Menge von Aether aufgenommen wird.

[4]) Hofmann, Diese Berichte XII, 1128; XIII, 10.

teren Theilen des Kolbens zu prächtigen, tafelförmigen Krystallen erstarrt. Nach dreistündigem Kochen wurde verdünnt, die abgeschiedenen Krystalle in Natronlauge gelöst und diese Lösung nach dem Filtriren mit Kohlensäure ausgefällt. So wurden 4.4 g weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 136° erhalten, die in Alkohol und Aether äusserst leicht löslich sind und aus stark verdünntem Alkohol in prächtigen, treppenförmig angeordneten, prismatischen Krystallen von demselben Schmelzpunkt anschiessen. Dass in dieser Substanz Hofmann's Oxysenföl (vielleicht rationeller als Oxymethenylamidophenylmercaptan zu bezeichnen):



vorlag, wurde durch eine Schwefelbestimmung:

	Berechnet	Gefunden
S	21.19	21.26 pCt.,

ferner durch die Darstellung seines Acetylderivats[1]), dessen Schmelzpunkt zu 59° (Hofmann 60°) beobachtet wurde, endlich durch die Ueberführung in Amidophenylmercaptan mit schmelzendem Kali erwiesen. Zu dieser Abspaltung von Amidophenylmercaptan bedarf es übrigens in diesem Falle nicht eines so energischen Reagens, wie des schmelzenden Kalis; es genügt, die Lösung des Oxysenföls in concentrirtem, wässrigem Amoniak einige Stunden auf 120° bis 140° zu erhitzen. Das gebildete Amidophenylmercaptan ist dann zum Theil in Form von schweren Oeltropfen abgeschieden, zum Theil befindet es sich in ammoniakalischer Lösung. Bei Luftzutritt scheiden sich aus letzterer durch Oxydation allmählich Kryställchen von Diamidodiphenyldisulfid, $NH_2.C_6H_4.S.S.C_6H_4.NH_2$, ab, welches man nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol in den charakteristischen Blättchen und völlig rein (Schmelzp. 93°) erhält.

Das Oxysenföl destillirt unzersetzt oberhalb 360°.

Da aus der mit Aether ausgeschüttelten, ursprünglichen alkalischen Lösung durch Ansäuern 4.5 g Phenylsulfurethan unverändert zurückerhalten wurde, so entspricht die Ausbeute rund 40 pCt. der Theorie.

Von den für das Phenylsulfurethansulfür — das Hauptproduct der Oxydation des Phenylsulfurethans in kalter, alkalischer Lösung[2]) — denkbaren Formeln:

I.

II.

[1]) Hofmann, Diese Berichte XIII, 11.

[2]) Diese Berichte XIX, 1076.

erscheint die erste schon nach den Bildungsweisen dieses Körpers sehr unwahrscheinlich[1]), wenn auch nicht völlig ausgeschlossen. Zur Beurtheilung dieser Frage sei hier noch das folgende eigenthümliche Verhalten der Verbindung erwähnt. Vermischt man die concentrirten, warmen, alkoholischen Lösungen von Phenylsulfurethansulfür und Kalihydrat und erwärmt nur wenige Augenblicke, so erhält man beim Verdünnen mit Wasser eine völlig klare Lösung; aus dieser fällen Säuren einen weissen, krystallinischen Niederschlag, dessen Gewicht fast gleich ist dem der angewendeten Substanz; es besteht aus reinem Phenylsulfurethan. Das Phenylsulfurethansulfür wird demnach durch warmes, alkoholisches Kali fast momentan und quantitativ in Phenylsulfurethan verwandelt. Dieser Vorgang würde, wenn man das Phenylsulfurethansulfür gemäss Formel I als Hydrazoverbindung auffassen wollte, ohne jede Analogie dastehen. Bei Annahme der Formel II dagegen steht er völlig im Einklange mit Beobachtungen, welche an anderen zweifellos als Disulfüre zu betrachtenden Verbindungen gemacht sind. So erhielt Debus[2]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali aus den Estern

$$C_2H_5.O.CS{-}S.S{-}CS.O.C_2H_5 \quad \text{und}$$
$$C_2H_5O.CO{-}S.S{-}CO.O.C_2H_5$$

die Salze

$$C_2H_5.O.CS.SK \quad \text{und} \quad C_2H_5.O.CO.SK.$$

So entsteht ferner aus Benzoyldisulfid, $C_6H_5.CO.S.S.CO.C_6H_5$, durch alkoholisches Kali Thiobenzoësäure[3]).

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Vgl. Liebermann, Ann. Chem. 207, 158.

[2]) Ann. Chem. 75, 122 und 144.

[3]) Engelhard, Latschinoff und Malaysche ff, Zeitschr. f. Chem. 1868, 359.

377. Hugo Oppenheimer: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Terephtalaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Grimaux, der Entdecker des Terephtalaldehyds, beschreibt bei Gelegenheit seiner Mittheilung über diesen Doppelaldehyd[1]) auch die Einwirkung von Cyankalium auf denselben. Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen des Aldehyds und des Kaliumcyanids erhielt er einen braunrothen Niederschlag, der sich beim Waschen auf dem Filter entfärbt und ein gelbliches, amorphes Pulver vom Schmelzpunkte 170—174° darstellt.

Grimaux beschreibt dasselbe als in Wasser und Aether unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol. Diese Angabe bestätigte sich insofern nicht, als beim Arbeiten mit einer nicht ganz gesättigten Lösung des Terephtalaldehydes in der Wärme nur ein ganz minimaler Niederschlag erfolgte und die Hauptmasse des Productes erst beim Abkühlen und Zusetzen von Wasser ausfiel. Es hat sich deshalb vortheilhaft erwiesen, den Körper so darzustellen, dass man die kalte, völlig concentrirte Lösung von Terephtalaldehyd in Alkohol mit einer ebenfalls kalt gesättigten, wässerigen Lösung von Cyankalium versetzt, worauf die von Grimaux bemerkte Rothfärbung sofort eintritt und in kurzer Zeit der Niederschlag entsteht.

Statt diesen auf dem Filter mit Wasser zu waschen, kann man die Reinigung bequemer und weniger zeitraubend so durchführen, dass der Niederschlag von dem Filter in ein Becherglas gebracht und mit viel Wasser, dem man einen Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, übergossen wird. In diesem Falle scheidet sich dann das Product sofort in analysenreiner Form ab.

Die procentische Zusammensetzung dieses Körpers erkannte bereits Grimaux als gleich mit der des Terephtalaldehydes, welche Angabe sich auch bestätigt fand.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$		Gefunden
C	71.64	71.59 pCt.
H	4.48	4.51 »
O	23.88	— »
	100.00	

Da alle bekannten aromatischen Aldehyde durch Einwirkung von Cyankalium in die polymeren Benzoïne übergehen, so zweifelte Grimaux auch nicht, dass hier ein analoger Fall vorlag. Er lässt es

[1]) Compt. rend. LXXXIII, 826 ff.

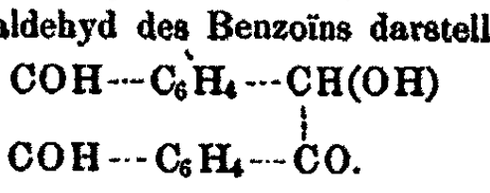
jedoch unentschieden, in welcher Weise die Verschiebung des Wasserstoffatomes vor sich geht.

Abgesehen von complicirteren Gestaltungen konnte die Benzoïnbildung auf drei Arten eintreten; entweder wanderte das Wasserstoffatom zwischen den beiden Aldehydgruppen eines und desselben Moleküles, oder aber es traten zwei Moleküle Terephtalaldehyd zusammen, wobei wieder nur je eine oder aber je beide Aldehydgruppen in Reaction treten konnten. Im ersten und dritten Falle enthielte der Körper also keine Aldehydgruppe mehr, während im zweiten Falle in jedem Benzolkern noch je eine solche Gruppe existirte.

Nach den bisherigen Erfahrungen über das Verhalten des Terephtalaldehydes[1]) war anzunehmen, dass auch in diesem Falle die bekannte Festigkeit der einen Aldehydgruppe zu Tage treten werde, welche Vermuthung auch sofort durch das Verhalten der Verbindung gegenüber ammoniakalischer Silberlösung und Phenylhydrazin bestätigt wurde.

Die Silberlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt, und mit Phenylhydrazin bildet sich in essigsaurer Lösung eine schwefelgelbe Doppelverbindung, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Da dieser Körper zugleich Aldehyd und Benzoïn ist, so musste er Fehling'sche Lösung ebenfalls reduciren. Während diese Reduction bei dem Benzoïn schon in der Kälte eintritt, geht sie in diesem Falle erst beim schwachen Erwärmen vor sich, dann jedoch sehr deutlich; diese Erscheinung ist jedenfalls erstens auf Rechnung der, durch ein bedeutend grösseres Molekül bedingten, vermehrten Widerstandsfähigkeit zu setzen; dann aber übt die Aldehydgruppe auf die in Parastellung zu ihr befindliche Benzoïngruppe einen befestigenden Einfluss aus.

Alle diese Anzeichen sprechen dafür, dass die vorliegende Verbindung einen Paradialdehyd des Benzoïns darstellte von der Formel:



Grimaux fand, dass dieser Körper löslich ist in Alkalien, nicht aber in Carbonaten, während das Benzoïn selbst diese Eigenschaft nicht zeigt. Es war deshalb anzunehmen, dass das Alkali eine Zerlegung des Aldehydes in analoger Weise bewirke, wie dies Löw[2]) für den Terephtalaldehyd nachgewiesen hat.

Versetzt man die Lösung des Benzoïndialdehyds in Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein flockiger, gelblich weisser

---

[1]) Löw, Ann. Chem. Pharm. 231, 382; Oppenheimer, diese Berichte XIX, 575.

[2]) Löw, Ann. Chem. Pharm. 231, 373.

Niederschlag. Nach der Trennung kann im Filtrate durch Ausschütteln mit Aether der von Grimaux dargestellte Paraxylylenalkohol nachgewiesen werden.

Der entstandene Niederschlag zeigt jetzt einen bedeutend erniedrigten Schmelzpunkt, der zwischen 96 und 111° schwankt. Derselbe ist in kohlensaurem Natron jetzt löslich und fällt durch Säuren wieder aus.

Durch fractionirte Fällung konnten folgende drei Säuren nachgewiesen werden: Terephtalsäure, die weiter unten zu beschreibende Benzoïndicarbonsäure und eine dritte Säure, deren Reindarstellung noch nicht gelungen ist, die aber ihren Eigenschaften nach die dem Benzoïndialdehyd entsprechende Alkoholsäure zu sein scheint.

Oxydation des Benzoïndialdehydes.

Als wichtigster Beleg für die oben angeführte Constitution des Benzoïndialdehydes diente die Oxydation.

Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung greift in der Kälte zunächst die beiden Aldehydgruppen an, ohne, sofern kein Ueberschuss vorhanden, das eigentliche Benzoïn zu oxydiren.

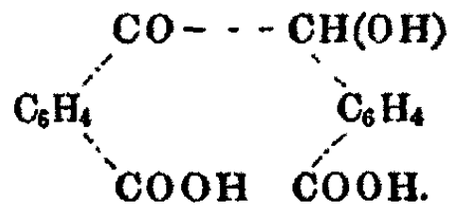
Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung jedoch zerfällt der Körper, analog dem Benzoïn, in Terephtalaldehyd und Terephtalsäure.

Wird die Oxydation mit Chamäleonlösung quantitativ in der Kälte ausgeführt, so fällt nach der Trennung vom ausgeschiedenen Braunstein durch Ansäuern eine weisse Säure aus, deren Analyse sowie die des Silbersalzes ausgeführt wurden und folgende Resultate lieferten:

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_6$	Gefunden
C	64.00	63.72 pCt.
H	4.00	4.09 »
O	32.00	— »

	Berechnet für $C_{16}H_{10}O_6Ag_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	37.35	37.19	— pCt.
H	1.94	1.98	— »
Ag	42.02	42.17	42.08 »

Diese Säure ist also eine Benzoïndicarbonsäure von der Formel



Dieselbe ist unschmelzbar, sublimirbar und löst sich in heissem Wasser, aus dem sie beim Erkalten in kurzen, verfilzten Nädelchen auskrystallisirt.

Ihr Methylester schmilzt bei 126°.

Die Säure ist natürlich polymer mit der von Löw[1]) hergestellten Terephtalaldehydsäure, aus der sie sich jedoch nicht herstellen lässt. Cyankaliumlösung bleibt sowohl auf die Lösung der freien Säure wie auf die ihrer Salze ohne Einwirkung; die nach mehrtägigem Stehen ausgefällte Säure zeigte noch den Schmelzpunkt der Terephtalaldehydsäure, nämlich 246°.

Diese Erscheinung ist ganz analog der früher bei der Einwirkung von Ammoniak beobachteten, wo auch die Carboxylgruppe die in Parastellung befindliche Aldehydgruppe widerstandsfähiger machte, als sie das vor der Oxydation gewesen war.

Reduction der Benzoïndicarbonsäure.

Behandelt man das Natriumsalz der Benzoïndicarbonsäure längere Zeit bei gelinder Wärme mit Natriumamalgam, so fällt beim Ansäuern eine der vorigen ganz ähnliche Säure aus, die jedoch bedeutend leichter in Wasser löslich ist.

Sie ist ebenfalls unschmelzbar, sublimirbar jedoch nicht. Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_{18}H_{14}O_6$		Gefunden
C	63.57	63.62 pCt.
H	4.63	4.81 »
O	31.92	— »

Es ist also offenbar, dass ein Reductionsproduct der vorigen Säure, eine

Hydrobenzoïndicarbonsäure,

vorliegt. Die Verschiedenheit dieser von der Benzoïndicarbonsäure geht auch daraus hervor, dass letztere, als die Ketongruppe enthaltend, eine Phenylhydrazinverbindung giebt, während die reducirte Säure sie nicht giebt.

Eine Entscheidung, welchem der beiden isomeren Hydrobenzoïne die vorliegende Säure als analog zu betrachten sei, war bis jetzt nicht möglich, da jeder Versuch zu einem weiteren Abbau des Moleküles zum Stammkohlenwasserstoff, zum Dibenzyl, führt.

Erhitzt man die trockene Hydrobenzoïndicarbonsäure mit Jodwasserstoff im zugeschmolzenen Rohre auf 130—140° 3—4 Stunden lang, so bemerkt man beim Oeffnen des Rohres einen gewaltigen Druck. Die durch schweflige Säure entfärbte Flüssigkeit enthält neben schmierigen Massen einen paraffinartig aussehenden Körper, der sich leicht in Benzol löst und beim Verdunsten des letzteren in Säulen krystallisirt. Die Ausbeute an diesem Körper war stets so gering,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 231, 365 ff.

dass eine Analyse nicht ausführbar war. Doch liessen die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes keinen Zweifel, dass das Dibenzyl vorlag.

Die Siedepunktsbestimmung wurde nach der von Siwoloboff kürzlich in diesen Berichten[1]) angegebenen Methode ausgeführt, die vollständig befriedigende Resultate ergab.

Der Schmelzpunkt wurde bei 52°, der Siedepunkt bei 283° gefunden.

Die zwischen der Hydrobenzoïndicarbonsäure und dem Dibenzyl liegenden Reductionsproducte zu erhalten, war nicht möglich, da selbst bei niedriger Temperatur und kürzerem Erwärmen stets die Kohlensäureabspaltung eintrat, wobei sich jedoch die Ausbeute an Dibenzyl bis auf Spuren verringerte.

Hrn. Dr. Homolka, dessen werthvoller Unterstützung ich mich auch bei dieser Arbeit zu erfreuen hatte, sage ich meinen verbindlichsten Dank.

---

378. Eug. Bamberger: Ueber das Verhalten der Anisole bei höherer Temperatur.

[Mittheilung a. d. chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Juli.)

Die vor kurzem erschienene Arbeit R. Schmitt's[2]) hat den Mechanismus des Kolbe'schen Salicylsäureprocesses vollkommen klargelegt. Den Schlüssel zum Verständniss desselben bildet die von dem genannten Forscher mit aller Schärfe nachgewiesene Thatsache der Umlagerung des phenylkohlensauren Natriums in salicylsaures Natrium, welche sich unter dem Einfluss gesteigerten Druckes und erhöhter Temperatur quantitativ vollzieht. Ihrem Chemismus nach schliesst sich dieselbe auf's engste der von Baumann[3]) schon vor längerer Zeit beobachteten Umwandlung des phenylschwefelsauren Natriums in paraphenolsulfosaures Natrium an, welche unter ähnlichen Bedingungen wie den von Schmitt gewählten ebenfalls nahezu quantitativ verläuft.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 795.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 31, 397.
[3]) Diese Berichte XI, 1910.

Ich suchte die Frage experimentell zu lösen, ob die angeführten beiden *Reactionen nicht als specielle Fälle* einer bei allen in der Hydroxylgruppe substituirten Phenolen typisch verlaufenden intramolekularen Atomwanderung aufzufassen seien, bei welcher die den Hydroxylwasserstoff substituirende Atomgruppe mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns ihren Platz vertauscht; ein Vorgang, ganz analog den von Hofmann bei den Aminbasen beobachteten Umlagerungen und durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_xH_y\cdots OR = C_xH_{y-1}R\cdots OH.$$

Die Frage nahm noch die präcisere Form an, ob nicht der »chemische Ort«, welchen der das Sauerstoffatom verlassende Atomcomplex im Benzolkern aufsucht, durch die Natur dieses Complexes in irgend welcher Weise gesetzmässig bedingt wird; auf solchen Zusammenhang schien wenigstens die Thatsache hinzudeuten, dass die Carboxylgruppe nach Schmitt's Versuchen die Orthostellung, die Sulfogruppe nach Baumann's Versuchen die Parastellung zum Hydroxyl einnimmt.

Die Anisole, welche als Versuchsobject gewählt wurden, nachdem sich verschiedene Phenoläther organischer Säuren völlig indifferent gezeigt hatten, zersetzten sich unter den Bedingungen stark erhöhten Druckes und gesteigerter Temperatur alle in dem nämlichen, und zwar in anderem, als dem erwarteten Sinne: sie zerfielen in das entsprechende Phenol einerseits und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe andrerseits entsprechend der Gleichung:

$$C_xH_y\cdots O(C_nH_{2n+1}) = C_xH_y\cdots OH + C_nH_{2n},$$

welche z. B. für den speciellen Fall des Phenetols die Formel annimmt:

$$C_6H_5\cdots OC_2H_5 = C_6H_5\cdots OH + C_2H_4.$$

Diese Zersetzung erinnert an das Verhalten des Thymols und Carvacrols gegen Phosphorsäureanhydrid, welches Zerfall in Propylen und Meta- resp. Orthocresol bewirkt.

β-Naphtoläthyläther, $C_{10}H_7\cdots OC_2H_5$,

vom Schmelzpunkt 33°, durch Schütteln mit Natronlauge von etwa vorhandenem Naphtol befreit, wurde 24 Stunden auf 310—320° erhitzt. Das Versuchsrohr öffnete sich unter dem starken Drucke eines mit leuchtender Flamme brennbaren Gases, welches in einem Zulkowski'schen Eudiometer, wie es für Stickstoffbestimmungen angewendet wird, gesammelt und von Brom unter Bildung eines schweren farblosen Oeles absorbirt wurde; dasselbe — an seinem charakteristischen Geruch bereits als Aethylenbromid erkennbar — wurde durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in Acetylen übergeführt und letzteres in Form seiner rothbraunen Kupferverbindung identificirt.

Der Röhreninhalt stellte eine strahlig krystallinische Masse dar, welche in Folge partieller Verkohlung geschwärzt war. Sie wurde mit Natronlauge geschüttelt und die wässrige Schicht mit Salzsäure gefällt; die dadurch ausgeschiedenen Flocken verwandelten sich durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in silberweisse, glänzende Blättchen, welche bei 122° schmolzen, mit Eisenchlorid eine grüne Lösung gaben, kurz alle Reactionen das β-Naphtols zeigten. — Die hohe Temperatur hatte den β-Naphtoläthyläther also zerlegt im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_7\cdots OC_2H_5 = C_{10}H_7\cdots OH + C_2H_4.$$

Thymoläthyläther, $C_{10}H_{13}\cdots OC_2H_5$,

aus Thymol, Jodäthyl und alkoholischem Kali bereitet, siedete unter einem Druck von 712 mm bei 218°. Bei 320—330° ist die Zersetzung zwar bereits nachweisbar, doch so gering, dass die Temperatur auf 360—400° gesteigert wurde. Das Gas, unter dessen Druck sich das Versuchsrohr öffnete, wurde in der beim β-Naphtoläther beschriebenen Weise durch successive Umwandlung in Aethylenbromid und Acetylen als Aethylen erkannt. Der Röhreninhalt, welcher eine bräunlich gelbe, schwach braungrün fluorescirende Flüssigkeit bildete, wurde durch Natronlauge in unveränderten Thymoläther und freies Thymol zerlegt. Der Zersetzungsprocess ist also durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$C_{10}H_{13}\cdots OC_2H_5 = C_{10}H_{13}\cdots OH + C_2H_4.$$

Phenetol, $C_6H_5\cdots OC_2H_5$,

unter einem Druck von 716 mm bei 266.5—267° siedend, wird bei 320—340° kaum verändert; bei 380—400° erleidet es die den vorher beschriebenen analoge Spaltung in Phenol und Aethylen; das erstere wurde ausser durch seine Farbenreactionen in Form des aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Tribromphenols nachgewiesen.

Phenolisobutyläther, $C_6H_5\cdots OC_4H_9$,

aus Phenol, Isobutyljodid und alkoholischem Kali erhalten als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 198°, zersetzt sich bei 380—400° in Phenol und Butylen; nachdem der Verlauf des Processes bereits in mehreren Fällen studirt war, begnügte man sich mit dem Nachweis, dass neben freiem Phenol ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas entsteht, welches von Brom absorbirt wird.

Anisol, $C_6H_5\cdots OCH_3$,

spaltet sich bei 380—400° in Phenol und Aethylen im Sinne der Gleichung:

$$2(C_6H_5\cdots OCH_3) = 2\,.\,C_6H_5OH + C_2H_4.$$

379. S. M. Losanitsch: Ueber den Schmelzpunkt und die Krystallform des Sulfocarbanilides.

(Eingegangen am 1. Juli.)

Es existiren verschiedene Angaben über den Schmelzpunkt des Sulfocarbanilides, meistens wird derselbe nach Weith[1]) mit 144° angenommen. In neuerer Zeit giebt Lellmann[2]) dagegen an, dass der Schmelzpunkt des Sulfocarbanilides bei 150.5° liegt. Ich hatte Gelegenheit Sulfocarbanilid durch Umkrystallisiren aus Alkohol öfters zu reinigen, dabei bekam ich unter gewissen Bedingungen die Verbindung in schönen, ganz ausgebildeten Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 151° liegt. Diese Krystalle erhielt ich, indem ich eine schwach gesättigte, warme, alkoholische Lösung von reinem Sulfocarbanilid im bedeckten Becherglase der Ruhe überliess. Nach einem Tage scheiden sich einige Krystalle aus der Lösung aus, welche sich beim längeren Stehen durch das Verdunsten des Alkohols langsam vergrössern, so dass dieselben binnen einer Woche zu ziemlich grossen, dicken und durchsichtigen Tafeln sich ausbilden.

Die Ursache, dass der Schmelzpunkt des Sulfocarbanilids öfters so niedrig gefunden wurde, rührt von dem beigemengten halbgeschwefelten Urethan $CS(NH.C_6H_5)(O.C_2H_5)$ her, das sich auch bei der Bildung des Sulfocarbanilides aus Anilin und Schwefelkohlenstoff, oder aus Anilin und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung, bildet.

Mein ehemaliger Studiengenosse, Hr. Prof. Dr. A. Arzruni, hatte die Güte, die Krystalle in seinem Laboratorium zu untersuchen, und theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: rhombisch.« Die farblosen, durchsichtigen, stark glasglänzenden Krystalle sind von kurzprismatischem Habitus und zeigen die Formen (001), (110) und (111). Die Flächen von (110) und (111) sind meist etwas gewölbt; diejenigen von (001) dagegen facettirt oder mit diagonal verlaufenden Rippen versehen, welche als Wachsthumsformen anzusehen sind. Häufig tritt an den letztgenannten Flächen ein perlmutterähnlicher Glanz auf, offenbar in Folge eines lamellaren Uebereinanderwachsens nach der Fläche (001) selbst. Die Spaltbarkeit ist eine sehr vollkommene nach (001).

Die Messungen ergaben:

		Gemessen	Berechnet
110	$1\bar{1}0$	*71° 8′	—
110	111	10° 7′	10° 7′
110	001	90° 2′	90° 0′
111	001	*79° 53′	—

[1]) Diese Berichte VI, 219, 967. [2]) Ann. Chem. Pharm. 221, 21.

Aus den mit * bezeichneten beiden Grundwerthen folgt das Axenverhältniss:

$$a : b : c = 0.7150 : 1 : 3.2597.$$

Die Ebene der optischen Axen liegt dem Makropinakoïd (100) parallel. Ob die mit der Axe c zusammenfallende Mittellinie die erste ist, war nicht mit Sicherheit zu entscheiden, da infolge der sehr vollkommenen Spaltbarkeit keine Platte normal zur anderen Mittellinie hergestellt werden konnte. In einer Spaltplatte parallel (001) wurde der scheinbare Axenwinkel in Mandelöl bestimmt und ergab für

Lithiumlicht	96° 10½′
Natriumlicht	95° 40′
Thalliumlicht	95° 7′.

Chem. Laboratorium an der Königl. Hochschule Belgrad.

---

380. Alfred Neubert: Zur Kenntniss einiger Derivate des Phenäthylamins.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXXXXV.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Vor einigen Jahren fand A. W. Hofmann[1]) ein Verfahren zur Darstellung primärer aliphatischer Monamine, welches auf der Reaction zwischen Brom und Säureamiden in alkalischer Lösung beruht. Diese Reaction vollzieht sich, wie spätere Untersuchungen[2]) desselben Verfassers zeigen, auch in der aromatischen Reihe und eignet sich namentlich zur Bereitung phenylirter Amine der Fettreihe, z. B. des Benzylamins und Phenäthylamins aus den Amiden der Phenylessigsäure resp. -propionsäure.

Ich habe nach dem angegebenen Verfahren das Phenäthylamin, welches bisher schwer zugänglich war, in grösserer Menge dargestellt und einige Derivate desselben untersucht, die ich nachstehend beschreibe.

Monophenäthylthioharnstoff, $NH_2.CS.NH.C_8H_9$.

Die wässrige, neutrale Lösung von salzsaurem Phenäthylamin wurde mit der berechneten Menge Rhodankalium versetzt, zunächst auf

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2725, XV, 407, 752, 762, XVII, 1406.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2734.

100°, dann auf dem Sandbade so lange erwärmt, bis eine Probe, mit Wasser versetzt, eine ölige, zähe Abscheidung ergab. Wäscht man das braune Reactionsproduct mit Wasser und nimmt das Unlösliche mit heissem, verdünntem Alkohol auf, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung Monophenäthylthioharnstoff in weissen, rhombischen Blättchen aus, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und sich bei 123° verflüssigen; sie schmelzen auch unter kochendem Wasser. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_9H_{12}N_2S$		Gefunden I.	II.	
C	60.00	59.85	—	pCt.
H	6.66	6.98	—	»
S	17.77	—	17.58	»

Der vorliegende Harnstoff kann durch Einwirkung von Monochloressigsäure in den

Monophenäthylglykolylthioharnstoff (Monophenäthylsulfhydantoin)

übergeführt werden. Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül des Monophenäthylthioharnstoffs in alkoholischer Lösung mit etwas mehr als 1 Molekül Monochloressigsäure in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohr auf dem Wasserbade ca. 20 Minuten gelinde erhitzt, dann erkalten und der Alkohol im Vacuum verdunsten gelassen. Es schieden sich prachtvolle, gelbe Krystalle ab, die durch mehrmaliges Auswaschen mit kaltem, absolutem Alkohol farblos werden; bei 165° nehmen sie gelbe, bei ca. 178° braune Farbe an, sintern bei 184° und schmelzen bei 188° zu einer hellrothen Flüssigkeit.

Die Krystalle stellen, wie die Analysen zeigen, das salzsaure Salz des Monophenäthylglykolylthioharnstoffs dar; dasselbe ist sehr leicht in heissem Alkohol und Wasser, wenig in kaltem, absolutem Alkohol und nicht in Aether löslich.

Die Analysen führten zur Formel

$$C_{11}H_{13}N_2OClS = C_8H_9N:C\begin{cases} S.CH_2.CO \\ NH \end{cases} HCl.$$

Ber. für $C_{11}H_{13}N_2OClS$		Gefunden I.	II.	III.	
C	51.46	51.27	—	—	pCt.
H	5.06	5.36	—	—	»
S	12.47	—	12.33	—	»
Cl	13.84	—	—	13.58	»

Die wässrige Lösung des Salzes schied auf Zusatz von Kalilauge den Harnstoff ab als weisses, fadenförmiges Gebilde. Von einer

Analyse desselben musste aus Mangel an Material Abstand genommen werden.

Diphenäthylthioharnstoff, $NH.C_8H_9.CS.NH.C_8H_9$,

entsteht, wenn man Phenäthylamin in alkoholischer Lösung mit einem Uebersehuss von Schwefelkohlenstoff so lange am Rückflusskühler kocht, als noch Schwefelwasserstoff entweicht; schon während des Erwärmens scheiden sich Krystalle aus. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt ein grünliches, wasserunlösliches Liquidum zurück, das allmählich erstarrt und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol weisse, bei 84° schmelzende Blättchen liefert. In heissen Alkalien und concentrirter Salzsäure schmilzt der Körper, ohne sich zu lösen; in Alkohol und Aether ist er leicht löslich.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch	
C	71.83	71.43	—
H	7.04	7.13	—
S	11.26	—	11.01

Kocht man Diphenäthylthioharnstoff mit ca. 10 Theilen Essigsäureanhydrid, so bildet sich

Diphenäthylacetylthioharnstoff, $NH.C_8H_9---CS---N(C_2H_3O)C_8H_9$.

Die Mischung wird 10 Minuten gelinde, sodann 30 Minuten stärker in einem Kölbchen mit aufsteigendem Kühlrohr erhitzt. Nach Erkalten der heissen Lösung schiessen braune Prismen an, die durch Umkrystallisiren aus starker und durch Auswaschen mit verdünnter Essigsäure farblos werden, sich sehr leicht in Eisessig, Alkohol und heissem Wasser lösen und bei 73° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C	69.93	69.80	—
H	6.74	6.97	—
S	9.81	—	9.43

Versuche, durch Entschwefeln des Diphenäthylthioharnstoffs mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Ammoniak zu einem Guanidin zu gelangen, missglückten; es wurden immer nur harzige Massen erhalten.

Phenäthylsenföl, $C_8H_9N.CS$.

Phenäthylamin verbindet sich, ähnlich dem Benzylamin, unter lebhafter Erwärmung mit Schwefelkohlenstoff und liefert eine weisslich gelbe Krystallmasse von phenäthylsulfocarbaminsaurem Phenäthyl-

amin $C_8H_9NH.CS.SNH_3C_8H_9$; dieses Salz ist in heissem Wasser und Alkohol löslich, schmilzt bei 128—130° und scheidet auf Zusatz von Salzsäure die freie Aminsäure in Oeltropfen aus.

Das aus 5 g Amin erhaltene phenäthylsulfocarbaminsaure Salz wurde in heissem Wasser gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 2.5 g Quecksilberchlorid versetzt, Wasserdampf durch die Mischung geleitet und das Destillat mit Aether ausgezogen; beim Verdunsten des letzteren blieb Phenäthylsenföl als dickflüssiges, hellgelbes Oel zurück, das den charakteristischen Geruch der Senföle zeigte.

Angesichts der geringen Ausbeute — aus 5 g Base nur 0.4 g Senföl — musste von einer eingehenden Untersuchung des Senföles Abstand genommen werden.

Die Elementaranalyse ergab:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C	66.25	65.88	—
H	5.52	5.75	—
S	19.63	—	19.30

Phenäthylallophansäureäthylester, $NH.C_8H_9\cdots CO\cdots NH.CO.O.C_2H_5$.

Monophenäthylharnstoff, den ich nach Spica[1]) aus dem salzsauren Salz der Base und Kaliumcyanat darstellte, wird in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthyläther vermischt, am aufsteigenden Kühlrohr auf dem Wasserbade ca. 30 Minuten erhitzt und darnach mit kaltem Wasser versetzt; es scheiden sich rehfarbne Krystalle aus, welche aus heissem Wasser in verzweigten, farblosen, bei 106° schmelzenden Nadeln erhalten werden und Phenäthylallophansäureäthylester darstellen; selbiger ist leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Aether und kaltem absoluten Alkohol löslich.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C	144	61.01	60.86	—
H	16	6.77	7.007	—
N	28	11.86	—	12.08

Diphenäthyloxamid, $NH.C_8H_9.CO.CO.NH.C_8H_9$.

Versetzt man Phenäthylamin tropfenweise mit dem Aethylester der Oxalsäure, so erstarrt die Masse zu einem weissen Krystallbrei, der aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, prachtvoll weisse Krystalle liefert.

---

[1]) Jahresber. 1879, 440.

Die neue Verbindung schmilzt constant bei 180°, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und unlöslich in Wasser.

Elementaranalyse:

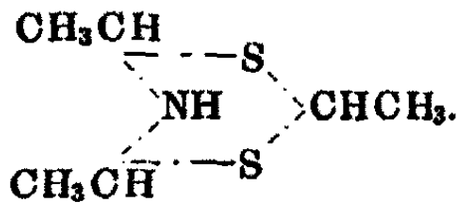
	Theorie	Versuch	
C	72.97	72.66	—
H	6.75	6.99	—
N	9.45	—	9.59

381. W. Marckwald: Ueber Zersetzungsproducte des rhodanwasserstoffsauren Thialdins.

[Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCXXXXVI.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Liebig und Wöhler[1]) haben zuerst das Thialdin, $C_6H_{13}NS_2$, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Aldehydammoniak dargestellt; demselben kommt nach den Untersuchungen Guareschi's[2]) sehr wahrscheinlich die Constitutionsformel zu:



Löst man diese Base in der äquivalenten Menge etwa dreiprocentiger Salzsäure unter Erwärmen auf und versetzt die Lösung mit einem Ueberschuss einer concentrirten Rhodankaliumlösung, so krystallisirt beim Erkalten rhodanwasserstoffsaures Thialdin in prächtigen, langen Nadeln nahezu vollständig aus. Die Schwefelbestimmung ergab

	Gefunden	Berechnet
S	43.21	43.20 pCt.

Das Salz ist fast gar nicht in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löslich und schmilzt bei 132° unter Zersetzung. Die Verbindung giebt sowohl mit Eisenchlorid die Rhodan-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 61, 1.

[2]) Diese Berichte XI, 1384, 1692.

reaction, als auch mit Ammoniak freies Thialdin, so dass zweifellos die bezeichnete Verbindung vorliegt.

Kocht man nun dieses Salz in wässriger Lösung am Rückflusskühler, so scheidet sich aus der Lösung innerhalb einer halben Stunde in reichlicher Menge ein schwach gelblich gefärbtes Oel ab, das zu Boden sinkt, während eine niedrig siedende Flüssigkeit gelöst bleibt. Von letzterer wird später die Rede sein.

Von dem ersterwähnten Oele ist der grössere Theil, etwa zwei Drittel, mit Wasserdämpfen flüchtig und erstarrt beim Uebertreiben schon im Kühler zu einer weissen, krystallinischen Masse, die aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln krystallisirt und bei der Analyse die Zusammensetzung C_2H_4S ergab.

	Gefunden	Berechnet
C	41.41	41.38 pCt.
H	6.86	6.89 »
S	55.65	55.19 »

Die Dampfdichtebestimmung der Substanz mittelst des Hofmann'schen Apparates im Anilindampf ausgeführt führte zur Molekularformel $(C_2H_4S)_3$.

Gefunden	Berechnet
6.09	6.24

Die Substanz, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ziemlich leicht, in heissem, sowie in Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich ist und einen äusserst heftigen Geruch besitzt, schmilzt bei 76° und siedet ohne Zersetzung bei 242°. Sie ist mit den beiden Trithioaldehyden isomer, welche Klinger[1]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Aldehydlösung dargestellt hat, und von denen der eine, α-Trithioaldehyd, bei 101°, der andere, β-Trithioaldehyd, bei 125° schmilzt, und welche beide gegen 245—246° sieden.

Die neue Verbindung, die γ-Trithioaldehyd heissen möge, unterscheidet sich in ihren chemischen Eigenschaften nicht wesentlich von den beiden früher erhaltenen, die ich behufs der Vergleichung dargestellt und untersucht habe. Die γ-Verbindung giebt mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid unlösliche Verbindungen, die allerdings amorph sind, während die entsprechenden Salze der α- und β-Verbindung theils krystallinisch, theils schön krystallisirt erhalten werden. Mit Silbernitrat bilden der α- und β-Trithioaldehyd krystallisirte Verbindungen von der Zusammensetzung $(C_2H_4S)_3AgNO_3$ und $(C_2H_4S)_3(AgNO_3)_3$; ein dem ersteren entsprechendes Argyronitrat kann mit der γ-Verbindung nicht erhalten werden, sondern es entsteht,

[1]) Diese Berichte XI, 1023.

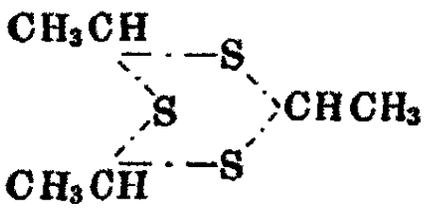
auch wenn man einen grossen Ueberschuss des γ-Trithioaldehydes mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung versetzt, nur die Verbindung $(C_9H_4S)_3(AgNO_3)_3$, die sich in Blättchen ausscheidet, welche stets durch Spuren von Schwefelsilber bräunlich gefärbt erscheinen und sich in Wasser leicht lösen. Die Silberbestimmung ergab

	Gefunden	Berechnet
Ag	47.42	46.96 pCt.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Silberverbindungen der beiden andern Trithioaldehyde zerfällt diese Substanz ungemein leicht und zersetzt sich beim geringen Erwärmen mit Alkohol grösstentheils, beim Kochen vollständig unter Abscheidung von Schwefelsilber, während die anderen Argyronitrate sich fast ohne Zersetzung in siedendem Alkohol lösen.

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkohol bleiben alle drei Trithioaldehyde unverändert, von siedender Kalilauge dagegen wird die γ-Verbindung langsam unter Bildung von Aldehydharz und Schwefelkalium zersetzt, während die beiden Isomeren unverändert bleiben. Während der α-Trithioaldehyd unter der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure augenblicklich in die β-Verbindung übergeht, die sich unter vorübergehender Rothfärbung in der Säure auflöst und auf Zusatz von Wasser gefällt wird, löst sich der γ-Trithioaldehyd in concentrirter Schwefelsäure klar auf und fällt beim Verdünnen unverändert aus.

Durch die Existenz eines dritten Trithioaldehydes wird die Frage nach der Constitution dieser Verbindungen noch mehr complicirt. Hatte Klinger die Vermuthung ausgesprochen, dass den beiden von ihm beschriebenen Verbindungen die gleiche Constitutionsformel



zukäme, so wird man diese Formel dem γ-Trithioaldehyde mit noch mehr Wahrscheinlichkeit zusprechen müssen, da er aus dem ganz analog constituirten Thialdin entsteht. Immerhin scheint bei Beurtheilung dieser Frage die nahezu völlige Uebereinstimmung der Siedepunkte der drei Isomeren beachtenswerth.

Hat man aus dem beim Kochen des Rhodanthialdins entstehenden Oele den Trithioaldehyd durch Uebertreiben mit Wasserdampf entfernt, so erstarrt der Rückstand beim Erkalten zu einer harten, gelblich gefärbten Krystallmasse, die aus heissem Wasser oder Alkohol in weissen Nadeln krystallisirt. Die Analyse derselben führte zur Formel: $C_5H_9NS_3 = (C_2H_4S)_2SCNH$.

	Gefunden	Berechnet
C	33.79	33.52 pCt.
H	5.21	5.03 »
N	7.94	7.82 »
S	53.93	53.63 »

Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in heissem Wasser leichter, in heissem Alkohol sehr leicht, in Aether ziemlich löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ebenfalls klar aufgelöst und auf Zusatz von Wasser unverändert abgeschieden. Die fast geruchlose Substanz schmilzt bei 138°, beginnt bei etwa 170° sich zu zersetzen und geht mit Silbernitrat eine in mikroskopischen Nädelchen krystallisirende Verbindung ein von der Zusammensetzung $C_5H_9NS_3AgNO_3$. Die Silberbestimmung ergab

	Gefunden	Berechnet
Ag	31.37	30.95 pCt.

Das in Wasser leicht lösliche Silbersalz wird beim Kochen seiner Lösung in Schwefelsilber zersetzt. Platinchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung der Verbindung $C_5H_9NS_3$ einen krystallinischen Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_5H_9NS_3)_2PtCl_4$. Die Platinbestimmung ergab

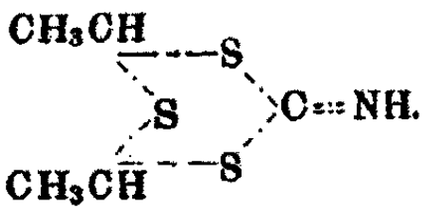
	Gefunden	Berechnet
Pt	27.76	28.01 pCt.

Ferner erzeugen Quecksilberchlorid und Kupfersulfat schwach gelblich gefärbte, amorphe Niederschläge. Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung keine Rhodanreaction.

Zur Erkenntniss der Constitution der vorliegenden Verbindung erscheinen folgende Reactionen von Wichtigkeit. Beim Kochen mit Kalilauge spaltet sie sich glatt in Aldehydharz, Schwefelkalium und Rhodankalium. Beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd wird sie entschwefelt und zerfällt unter Auftreten von Aldehydgeruch; der Alkohol hinterlässt nach dem Abfiltriren von dem gebildeten Schwefelquecksilber beim Verdunsten keinen Rückstand.

In Säuren ist die Verbindung nicht löslich, dagegen wird sie von heissem Ammoniak leicht in grossen Mengen aufgenommen und scheidet sich nicht beim Erkalten, sondern erst auf Zusatz von Säuren unverändert wieder ab. Das augenscheinlich gebildete Ammoniaksalz konnte indessen bisher nicht in festem Zustande erhalten werden, da beim Verdunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade nur die ursprüngliche Verbindung verblieb. Ob vielleicht bei langsamer Verdunstung an der Luft das Ammoniaksalz sich nicht zersetzt, bleibt zu untersuchen. Jedenfalls erscheint es unzweifelhaft, dass der Körper eine äusserst schwache Säure ist, und diese Eigenschaft in Verbindung mit den ersterwähnten Reactionen, die das Vorhandensein lediglich von Thialdehyd-

resten und von Rhodan im Moleküle der Verbindung ergeben, scheinen, zumal bei Berücksichtigung der Entstehungsweise der Verbindung, auf die folgende Constitution derselben um so mehr hinzudeuten, als keine andere Formel irgendwelche Wahrscheinlichkeit für sich hat:



Die Verbindung lässt sich also als eine Isosulfocyanwasserstoffsäure betrachten, in der die eine der beiden Bindungen des Schwefelatoms mit dem Kohlenstoffatome gelöst ist und die beiden freien Werthigkeiten der genannten Atome durch zwei aneinander gebundene Thioaldehydgruppen gesättigt sind. Der Verbindung muss, die Richtigkeit der hier angenommenen Constitutionsformel vorausgesetzt, der Name Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure beigelegt werden.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass sich bei der Zersetzung des Rhodanthialdins durch Kochen mit Wasser in der wässerigen Lösung eine niedrig siedende Flüssigkeit bildet. Nimmt man das Kochen am kurzen Rückflusskühler vor, so geht diese Flüssigkeit fast vollständig in reichlichen Mengen durch den Kühler und kann durch einen zweiten, abwärts geneigten, langen Kühler geleitet in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Aus dem wasserhaltigen Destillat liessen sich durch Fractioniren einige Tropfen der bei circa 40° siedenden Flüssigkeit in nahezu trockenem Zustand gewinnen, deren Analyse und Dampfdichtebestimmung unzweifelhaft die Zusammensetzung C_2H_4S zeigten und also erkennen liessen, dass der bisher unbekannte monomolekulare Thioaldehyd vorliegt. Die Schwefelbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
S	52.83	53.33 pCt.;

die Dampfdichte im Hofmann'schen Apparate bei Zimmertemperatur ausgeführt:

Gefunden	Berechnet
2.22	2.08

Der Thioaldehyd besitzt einen äusserst heftigen Geruch, mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether und brennt mit schwachleuchtender Flamme. Seine wässrige Lösung scheidet schon nach kurzer Zeit ein Oel ab, das sich als ein polymerer Thioaldehyd charakterisirte. Schon nach $1^1/_2$stündigem Stehen ist etwa $^3/_4$ des wässerigen Aldehydes polymerisirt, während er sich, in reinem Zustand unter Abschluss von Luft aufbewahrt, mehrere Stunden unverändert hält. Mit con-

centrirter Schwefelsäure polymerisirt er sich augenblicklich zu β-Trithioaldehyd, mit concentrirter Salzsäure dagegen zu dem oben beschriebenen γ-Trithioaldehyd. Ebenso geht das erwähnte polymere Oel, das keinen constanten Siedepunkt zeigt, sondern von 80° bis 200°, zuletzt unter Zersetzung, siedet, mit den genannten Säuren in dieselben Verbindungen über.

Der einfache Thioaldehyd bildet mit Natriumbisulfit keine Verbindung. Mit Ammoniak geht er auch in wässeriger Lösung unter Wärmeentwicklung augenblicklich in Thialdin über. Ferner verbindet er sich mit einigen andern Basen, so mit Methylamin, Aethylamin, Anilin u. s. w. augenblicklich zu Körpern, die durch ihr Verhalten als Homologe des Thialdins charakterisirt sind. Das Studium dieser Verbindungen, sowie anderer Derivate des Thioaldehydes wird in der nächsten Zeit fortgesetzt werden.

Aus Silbernitrat, Platinchlorid und Bleinitrat scheidet der Thioaldehyd sogleich die Schwefelmetalle ab. Mit Quecksilberchlorid giebt er einen gelblichen, mit Kupfersulfat einen röthlichen Niederschlag, die beide innerhalb weniger Minuten ebenfalls in die Schwefelmetalle zersetzt werden.

Zum Schluss sei einer Beobachtung Erwähnung gethan, die bei Gelegenheit des Studiums der Arbeiten Klinger's über die Trithioaldehyde gemacht wurde. Der genannte Autor giebt an, dass er beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark saure Aldehydlösung als Product der ersten Einwirkung ein Oel erhalten habe, das bald erstarrte und bei 35° schmolz. Die Schwefelbestimmung, deren Zahlenresultat nicht angeführt wird, gab dem genannten Autor kein genaues Resultat, liess indessen auf die Zusammensetzung $C_2H_4OC_2H_4S$ schliessen. Ich habe diese Krystalle ebenfalls in derselben Weise erhalten. Es genügt indessen, dieselben zwischen Filtrirpapier zu pressen und so von dem anhaftenden Oele zu befreien, um ihren Schmelzpunkt auf 48—50° zu erhöhen. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol steigt derselbe auf 60—61° und bleibt bei fernerem Umkrystallisiren constant. Die Schwefelbestimmung bewies die erwartete Zusammensetzung $C_2H_4OC_2H_4S$.

	Berechnet	Gefunden
S	30.36	30.77 pCt.

Die Dampfdichtebestimmung, im V. Meyer'schen Apparat im Anilindampfe ausgeführt, ergab

Gefunden	Berechnet
2.61	2.60

Die Substanz, die in langen Nadeln krystallisirt, ist ungemein flüchtig. Ueber Schwefelsäure sowohl, wie über Chlorcalcium im Exsiccator verflüchtigte sich ein Gramm innerhalb achtundvierzig

Stunden fast vollständig. Sie ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser unlöslich, siedet unzersetzt bei 166—168°, und scheidet mit Silbernitrat und Platinchlorid sofort Schwefelmetalle ab. Dagegen giebt sie mit Quecksilberchlorid einen weissen, amorphen Niederschlag.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberoxyd wurde die Verbindung nicht entschwefelt, liefert aber mit Kalilauge Aldehydharz und Schwefelkalium. Ihre Constitutionsformel scheint demnach die folgende zu sein:



---

382. Robert Otto: Ueber den Benzolsulfonsäurephenyläther und den Paratoluolsulfonsäurephenyläther.

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

(Eingegangen am 3. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bevor mir die Synthese der sogenannten Alkyldisulfoxyde aus den Halogenverbindungen von Alkylen und den Alkalisalzen von Thiosulfonsäuren gelang[1]), habe ich mit C. Pauly u. A.[2]) vergeblich versucht, den Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure wie den der Parathiotoluolsulfonsäure aus den gleichen Aethern der entsprechenden Sulfonsäuren durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid darzustellen. Da diese letzteren Ester meines Wissens bislang nicht beschrieben worden sind, so möge eine kurze Mittheilung über deren Darstellung und Eigenschaften hier Platz finden.

I. Benzolsulfonsäurephenyläther.

Man erhält die Verbindung leicht und in fast theoretischer Menge, wenn man molekulare Mengen von Phenolnatrium und Benzolsulfonchlorid in Benzol auf einander unter gelindem Erwärmen so lange

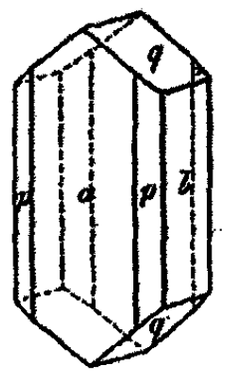
---

[1]) Diese Berichte XV, 121.

[2]) R. Otto und C. Pauly: Fernere Beiträge zur Kenntniss der Bildung und Constitution der sogenannten Disulfoxyde des Benzols und Toluols. Diese Berichte XI, 2070.

einwirken lässt, bis eine herausgenommene Probe der Flüssigkeit den charakteristischen Geruch des Säurechlorids nicht mehr erkennen lässt, hierauf mit Wasser schüttelt und die Benzollösung nach dem Abheben von der wässrigen Kochsalzlösung zur Verdunstung bringt. Der Ester hinterbleibt dann in der Regel als ein Oel, welches in der Kälte mehr oder weniger leicht zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Er ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol; aus letzterem scheidet er sich in der Kälte in ansehnlichen, fettglänzenden Krystallen ab (vergl. Fig. 1), deren Schmelzpunkt schon bei 34—35° liegt.

Fig. 1.



Ueber die krystallographischen Eigenschaften hat mir Hr. Dr. Köbig auf Grund seiner in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Groth vorgenommenen Messungen Folgendes gütigst mitgetheilt:

»Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.6847 : 1 : 0.8576.$$

Combination: a (100) $\infty\breve{P}\infty$, darnach tafelförmig, b (010) $\infty\breve{P}\infty$, p (110) ∞P schmal, q (011) $\breve{P}x$.

(110)	(1$\bar{1}$0)	*68° 48′
(011)	(010)	*49° 23′
(011)	(110)	68° 36′, berechnet 68° 25′.

Spaltbar nach a (100) vollkommen.

Optische Axenebene a (100).«

0.320 g der Verbindung gaben bei der Verbrennung 0.7019 g Kohlensäure und 0.1296 g Wasser, entsprechend 61.3 pCt. Kohlenstoff und 4.5 pCt. Wasserstoff. Die Formel $\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$ verlangt 61.5 pCt. Kohlenstoff und 4.3 pCt. Wasserstoff.

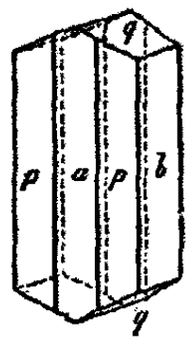
Wasser verseift den Aether unter gewöhnlichem Drucke nicht, durch siedende Kalilauge wird er aber, wenn auch nicht gerade leicht, in seine Componenten zerlegt. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak während einiger Stunden im geschlossenen Rohre auf 200° hatte er keine Veränderung erfahren.

II. Paratoluolsulfonsäurephenyläther.

Dieser Ester ist ebenso leicht wie der Benzolsulfonsäureäther aus dem Chlorid der Paratoluolsulfonsäure und Phenolnatrium durch Erhitzen molekularer Mengen derselben in Benzol darzustellen. Er ist in Wasser unlöslich und löst sich reichlich, aber weit weniger als die

entsprechende Benzolverbindung in Aether, Benzol und Alkohol auf. Aus einer Lösung in letzterem krystallisirt er ausnehmend leicht in ansehnlichen, weissen, stark glänzenden, bei 94—95° schmelzenden Nadeln (vergl. Fig. 2), über deren krystallographische Eigenschaften mir Hr. Dr. Köbig Nachstehendes auf Grund seiner Untersuchungen mitgetheilt hat:

Fig. 2.



»Krystallsystem: rhombisch.

a : b : c = 0.2894 : 1 : 0.4759.

Beobachtete Formen: a (100) $\infty\bar{P}\infty$, b (010) $\infty\breve{P}\infty$, p (110) ∞P, q (001) $\breve{P}\infty$.

Die Krystalle sind stets nach der Verticalaxe verlängert, aber theils nach a, theils nach b tafelartig.

Kantenwinkel	Beobachtet	Berechnet
(110) ($1\bar{1}0$)	*33° 14′	—
(011) ($0\bar{1}1$)	*50° 54′	—
(011) (110)	83° 5′	82° 56′.

Optische Axenebene a (100) $\infty\bar{P}\infty$. c

0.200 g der Verbindung gaben nach dem Glühen mit Soda und Salpeter 0.1849 Baryumsulfat = 12.7 pCt. Schwefel. Die Formel $C_7H_7SO_3$

C_6H_5 >O verlangt 12.9 pCt. Schwefel.

Gegen Wasser, alkoholisches Ammoniak und auch gegen Kalilauge verhält sich der Toluolsulfonsäureester wie die entsprechende Benzolverbindung.

Schliesslich mögen hier noch die schon vor geraumer Zeit im Laboratorium des Hrn. Prof. Dr. Groth von Hrn. Dr. Köbig gewonnenen Resultate der krystallographischen Messungen des Kaliumsalzes der Paratoluolsulfonsäure und des Chloranhydrids derselben Säure einen Platz finden.

Paratoluolsulfosaures Kalium (vergl. Fig. 3 u. 4).

Rhombisch. a : b : c = 0.8639 : 1 : 3.2372.

Beobachtete Formen p (110) ∞P, c (001) oP, q (011) $\breve{P}\infty$.

Fig. 3.

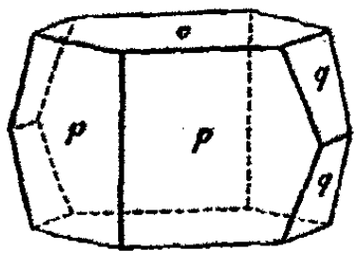
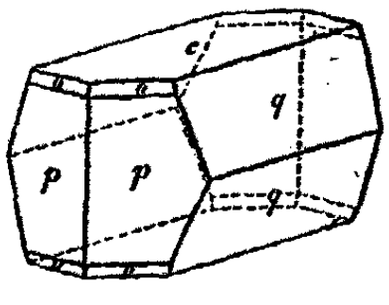


Fig. 4.



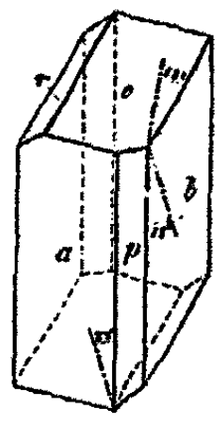
Ausbildung zum Theil kurz, zum Theil langprismatisch durch Vorherrschen von p, oder verlängert nach der Brachydiagonale (Fig. 4); p und q sind stark horizontal gestreift.

(110) (1$\bar{1}$0)		*81° 39′
(011) (0$\bar{1}$1)		*34° 29′
(011) (110)	(appr.)	50° 25′ berechnet 51° 20½′.

Spaltbar c (001) vollkommen, q (011) und a (100) deutlich.
Optische Axenebene a (100), 1. Mittellinie Axe b.

Chloranhydrid der Paratoluolsulfonsäure (vergl. Fig. 5).

Fig. 5.



Asymmetrisch:

a : b : c = 0.7682 : 1 : 1.1139.

α = 97° 24′
β = 117° 6′
γ = 84° 28′.

Vorherrschend die drei Pinakoïde: b (010) $\infty\breve{P}\infty$, a (100) $\infty\bar{P}\infty$, c (001) oP, ferner: p (110) ∞P_1 und r (0$\bar{1}$1) $'\breve{P}_1\infty$.

(100) (010)		*92° 53′
(100) (001)		*63° 17′
(010) (001)		*85° 26′
(110) (010)		*57° 25′
(0$\bar{1}$1) (001)		*47° 37′
(110) (001)		65° 17′, berechnet 65° 6′.

---

383. Robert Otto: Ueber Einwirkung der Alkalisalze von Sulfinsäuren auf die gleichen Salze dihalogensubstituirter Säuren der aliphatischen Reihe.

[Vorläufige Mittheilung.]
(Eingegangen am 1. Juli.)

Rudolf Andreasch hat in einer kürzlich veröffentlichten[1]), der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien in der Sitzung am 6. Mai d. J. vorgelegten Abhandlung u. A. gezeigt, dass beim Erhitzen von Acetsulfonsäure in Form ihres Baryumsalzes bei Gegen-

[1]) Ueber die Chloressigsulfonsäure und einige andere halogensubstituirte Sulfonsäuren. Monatshefte der Chemie etc. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften VII, 158.

wart von Wasser und im geschlossenen Rohre auf 120—140° mit einem Moleküle Brom keineswegs sich das Monobromsubstitut jener Säure bildet, sondern dass, indem die Hälfte derselben ausser Reaction bleibt, nach Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2SO_3OH\\ \vdots\\ COOH\end{matrix} + 2Br_2 = 2HBr + CO_2 + CHBr_2SO_3OH,$$

also unter Abspaltung von Kohlendioxyd, das Dibromsubstitut der Methanmonosulfonsäure resultirt. Bei Einwirkung von einem Molekül Brom auf chloracetsulfonsaures Baryum unter gleichen Bedingungen erhielt er Chlorbrommethansulfonsäure: $\begin{matrix}CHClBr\\ \vdots\\ SO_2OH\end{matrix}$, neben Kohlendioxyd und Bromwasserstoff.

Als Nebenproduct bei der Darstellung der Chloracetsulfonsäure aus Chloressigsäure und Chlorsulfonsäure (Schwefelsäurechlorhydrin) bildete sich, durch Wechselwirkung dieser Verbindung mit der anfangs entstandenen Chloracetsulfonsäure, nach Gleichung:

$$\begin{matrix}CHClSO_2OH\\ \vdots\\ COOH\end{matrix} + ClSO_2OH = HCl + CO_2 + CHCl\begin{matrix}SO_2OH\\ SO_2OH\end{matrix}$$

das Monochlorsubstitut der Disulfonsäure des Methans, so dass auch in diesem Falle der Eintritt eines weiteren negativen Radikales nur unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd möglich war.

Diese interessanten Mittheilungen veranlassen mich meinerseits der Gesellschaft kurze Mittheilung von einer experimentellen Arbeit zu machen, mit welcher sich zur Zeit auf meine Veranlassung Hr. H. Engelhardt in meinem Laboratorium beschäftigt, die den Zweck hat, die etwaigen Gesetzmässigkeiten bei Einwirkung von sulfinsauren Alkalisalzen auf die gleichen Salze dihalogensubstituirter Fettsäuren zu ermitteln.

Wenn man in wässeriger Lösung unter gewöhnlichem Drucke auf 1 Mol. dichloressigsaures Natrium 2 Mol. benzolsulfinsaures Natrium bei Wasserbadwärme reagiren lässt, so bleibt das eine Molekül des letzteren Salzes ausser Reaction und man erhält nach Gleichung:

$$\begin{matrix}CHCl_2\\ \vdots\\ COONa\end{matrix} + C_6H_5SO_2Na + H_2O = \begin{matrix}CH_2Cl\\ \vdots\\ SO_2C_6H_5\end{matrix} + NaCl + CO_3HNa,$$

also unter Austritt von Kohlendioxyd als Carbonat, das Monochlorsubstitut des Methylphenylsulfons, neben Chlornatrium. Aehnlich wirken Dichloressigsäure und Paratoluolsulfinsäure unter gleichen Bedingungen auf einander ein.

Es zeigt sich hier eine gewisse Analogie mit den oben erörterten Reactionen. Wie z. B. eine Disulfonsäure der Monochloressigsäure,

so ist auch eine gechlorte Phenylsulfonessigsäure nicht existenzfähig; wie jene bei dem Versuche sie darzustellen sofort in Kohlendioxyd und Methandisulfonsäure zerfällt, so zerlegt sich diese im Entstehungsmomente in Kohlendioxyd und gechlortes Phenylsulfonmethan (Methylenchlorphenylsulfon).

In der Hoffnung, Methylendiphenylsulfon zu erhalten, liessen A. Michael und G. M. Palmer[1]) in geschlossenen Röhren bei 120° 1 Mol. Methylenjodid und 2 Mol. benzolsulfinsaures Natrium auf einander einwirken, erhielten aber nach der Gleichung:

$$CH_2J_2 + C_6H_5SO_2Na = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2J \end{matrix}\!\!>SO_2 + NaJ$$

nur Jodmethylphenylsulfon (Methylenjodphenylsulfon).

Alle Versuche, auch das zweite Jodatom des Methylenjodids durch die Gruppe $C_6H_5SO_2$ zu ersetzen, blieben erfolglos. Hiernach verhalten sich die beiden Chloratome der Dichloressigsäure zu dem sulfinsauren Salze genau wie die beiden Jodatome des Methylenjodids gegenüber derselben Verbindung, nur eins von ihnen ist durch das Phenylsulfinsäure-Radikal ersetzbar.

Michael und Palmer haben nun weiter angegeben, dass sie bei allen Versuchen, jenes in dem Methylenjodphenylsulfon noch enthaltene Jodatom durch $C_6H_5SO_2$ — mittelst Behandlung mit sulfinsaurem Salze bei höherer Temperatur — oder durch C_2H_5O, CH_3O, C_6H_5O — dadurch dass sie Natriumäthylat resp. Natriummethylat oder Natriumphenylat bei niederer Temperatur auf das Jodsubstitut einwirken liessen — nur Methylphenylsulfon erhalten hätten. Um den Verlauf dieser interessanten Reaction, worüber sich jene Autoren nicht weiter ausgelassen haben, zu erforschen, habe ich genau nach dem Vorgange von Michael und Palmer die Versuche wiederholen lassen. Indem ich mir die abschliessenden Mittheilungen über die Ergebnisse derselben bis zu ihrer Beendigung vorbehalte, kann ich schon jetzt angeben, dass sich, entgegen der Behauptung von Michael und Palmer, beim Erhitzen alkoholischer Lösungen gleicher Moleküle von jodirtem Methylphenylsulfon und benzolsulfinsaurem Natrium kein Methylphenylsulfon bildet, dass sich aber das Jodmethylphenylsulfon, übereinstimmend mit der Angabe jener Forscher, durch Behandlung mit Natriumäthylat verhältnissmässig leicht und glatt in Methylphenylsulfon verwandeln lässt.

---

[1]) Ueber die Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf Methylenjodid. Amer. Chem. Journ. [1884] VI, 253; i. A. diese Berichte XVIII, 65 (Referate).

Sehr bemerkenswerthe Ergebnisse wurden bei den Versuchen der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf α-dichlorpropionsaures Natrium in wässriger Lösung erhalten. Dabei resultirten, gleichgültig ob gleiche Moleküle der Salze oder 2 Moleküle des sulfinsauren Salzes und 1 Molekül des dichlorpropionsauren Natriums zugegen waren, stets gewisse Mengen von Aethylendiphenylsulfon, der Verbindung die von mir vor weniger Zeit durch Einwirkung von Aethylenbromid auf benzolsulfinsaures Natrum dargestellt und in Gemeinschaft mit H. Damköhler als Paradigma der »Disulfone« eingehend in ihrem chemischen Verhalten studirt worden ist. [1])

Da in der α-Dichlorpropionsäure die Chloratome unzweifelhaft nur mit einem Kohlenstoffatome verbunden sind, in dem Aethylendiphenylsulfon dagegen jedes der beiden Kohlenstoffatome mit einem der beiden Phenylsulfonradikale vereinigt angenommen werden muss, so liegt hier ein interessanter Fall von molekularer Umlagerung vor, der in folgender Gleichung seinen Ausdruck findet:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \vdots \\ CCl_2 \\ \vdots \\ COOH \end{array} + 2C_6H_5SO_2Na = 2HCl + CO_2 + \begin{array}{l} CH_2SO_2C_6H_5 \\ \vdots \\ CH_2SO_2C_6H_5 \end{array}.$$

Hr. Engelhardt beabsichtigt diese Versuche auch auf die Ester dihalogensubstituirter Fettsäuren, auf Trihalogensubstitute der gleichen Säuren und deren Aether auszudehnen, wie bei dieser Gelegenheit auch das Verhalten sulfinsaurer Alkalisalze gegen Aethylidenchlorid und die Dihalogensubstitute höherer Kohlenwasserstoffe der Reihe, worin die Halogenatome mit einem Kohlenstoffatome verbunden vorkommen, erforscht werden soll.

---

[1]) Beiträge zur Kenntniss der Disulfone. Ueber Aethylendiphenylsulfon und Aethylendiparatolylsulfon. Journ. f. pract. Chem. (N. F.) XXX, 171, 208; i. A. diese Berichte XVIII, 66 (Referate).

384. Robert Otto und Adalbert Rössing: Bildung von Triäthylsulfinbromid aus Aethylsulfid und Bromäthyl bei gewöhnlicher Temperatur.

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

(Eingegangen am 1. Juli.)

Wenn man Jodmethyl und Dimethylsulfid in molekularen Mengen zusammenbringt, so vereinigen sich dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb weniger Stunden nach Cahours[1]) zu Trimethylsulfinjodid: $(CH_3)_3SJ$. Weit schwieriger bilden sich die Halogenverbindungen des Triäthylsulfins aus ihren Componenten. So soll z. B. zur Darstellung von Triäthylsulfinjodid nach v. Oefele[2]) Jodäthyl und Diäthylsulfid, zweckmässig unter Zusatz von etwas Wasser, einige Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten und zur Darstellung von Triäthylsulfinbromid nach Cahours[3]) das Gemisch der Componenten sogar im geschlossenen Rohre auf 140° erhitzt werden. Als Cahours Chloräthyl und Schwefeläthyl 60 Stunden lang im geschlossenen Rohre im Wasserbade auf einander hatte einwirken lassen, waren nur Spuren von Triäthylsulfinchlorid entstanden.

Wir haben nun zufällig beobachtet, dass Bromäthyl und Aethylsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch sehr allmählich, zu Triäthylsulfinbromid zusammentreten, wie nach v. Oefele[4]) Schwefeläthyl und Jodäthyl unter den gleichen Bedingungen sehr langsam auf einander einwirken sollen.

In einem von einem Praktikanten des hiesigen Laboratoriums aus Bromäthyl und Kaliumsulfid dargestellten und angeblich reinen Präparate von Aethylsulfid, welches in einem völlig schliessenden Gefässe bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wurde, schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle ab, deren Menge im Laufe der nächsten Monate so bedeutend zunahm, dass schliesslich die Wandungen des Gefässes mit einer dicken Kruste bekleidet erschienen. Diese Krystalle erwiesen sich bei ihrer Prüfung als bromhaltig und identisch mit dem von Cahours (a. a. O.) und auch von Dehn[5]) beschriebenen Triäthylsulfinbromid.

0.4450 g der über Schwefelsäure getrockneten Verbindung gaben 0.422 g Bromsilber, entsprechend 40.3 pCt. Brom. Die Formel $(C_2H_5)_3SBr$ verlangt 40.2 pCt. Brom.

---

[1]) Ann. chim. phys. (5) X, 13; Bull. soc. chim. (2) IV, 40.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 132, 82.
[3]) Compt. rend. 60, 620; Ann. Chem. Pharm. 135, 352.
[4]) A. a. O.
[5]) Ann. Chem. Pharm. Suppl. IV, 83.

Die Verbindung bildete, übereinstimmend mit den früheren Angaben, ansehnliche, farblose, durchsichtige, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, die an der freien Luft schnell zerflossen, sich leicht in Wasser, weit weniger in Alkohol lösten, dagegen in Aether und auch in Benzol fast unlöslich waren. Bei etwa 155° verwandelten sie sich in ein undurchsichtiges, weisses Pulver, welches bei 188—189° schmolz und sich dann anscheinend völlig verflüchtigte.

Ohne Zweifel hatte das Präparat von Aethylsulfid noch reichliche Mengen Bromäthyl enthalten, welche mit dem Sulfide langsam zu der Sulfinverbindung zusammengetreten waren. Das Destillat der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit erwies sich frei von Brom. Es war demnach alles Bromäthyl durch das überschüssige Schwefeläthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur in Triäthylsulfinbromid verwandelt worden.

---

385. A. Wohl: Verbindungen des Hexamethylenamins mit Alkyljodiden.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXXVII.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Durch Ueberleiten von Ammoniak über das von ihm entdeckte Trioxymethylen erhielt Butlerow[1]) eine weisse, krystallisirte, einsäurige Base von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4$, die er als Hexamethylentetramin bezeichnete. Er stellte das salzsaure und das Platindoppelsalz derselben dar, erwähnt auch später[2]), dass in einer wässrigen Lösung durch Silbernitrat eine weisse Fällung hervorgerufen wird. Bald darauf zeigte Hofmann[3]), dass die von Butlerow beschriebene Verbindung mit grosser Leichtigkeit erhalten wird, wenn man eine wässrige Formaldehydlösung mit einem Ueberschuss von Ammoniak eindampft. — Damit war bis auf eine kurze Mittheilung Romeny's[4]), er habe unter den Producten der trocknen Destillation

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 115, 322.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 144, 37.

[3]) Diese Berichte II, 152.

[4]) Diese Berichte XI, 836.

von Triäthylamin Butlerow's Hexamethylentetramin aufgefunden, die Geschichte dieser Verbindung für längere Zeit abgeschlossen.

Erst in den letzten Jahren ist im Anschlusse an das von verschiedenen Forschern neuerdings aufgenommene Studium des Formaldehyds auch das Hexamethylenamin, wie es jetzt meist kürzer genannt wird, wieder in den Kreis der Untersuchung gezogen worden. Tollens [1]) hat durch annähernde Bestimmung der Dampfdichte und durch eine mit grosser Vorsicht wiederholte Analyse des leicht zersetzlichen Platindoppelsalzes eine erwünschte Bestätigung der Angaben Butlerow's geliefert. Von Pratesi [2]) ist die Verbindung mit Silbernitrat wieder untersucht und für dieselbe die Zusammensetzung ($2\,C_6H_{12}N_4 + 3AgNO_3$) gefunden worden. Endlich hat kürzlich Legler [3]) gelegentlich seiner Arbeit über die Producte der langsamen Verbrennung des Aethyläthers ein Dibromadditionsproduct, $C_6H_{12}N_4Br_2$, erwähnt, welches damals auch ich bereits in Händen hatte. Weitere Derivate sind bisher nicht beschrieben worden. Versuche, die Tollens angestellt hat, eine Verbindung von Hexamethylenamin und Jodmethyl zu erhalten, führten nicht zum Ziele; er giebt an, dass die Base beim Erhitzen durch Methyljodid zersetzt werde und es ihm nur gelungen sei, unter den Zersetzungsproducten erhebliche Mengen von Tetramethylammoniumjodid zu fassen.

Da von keiner Seite ein eingehenderes Studium dieses Gebietes in Aussicht gestellt war, veranlasste mich Hr. Prof. A. W. Hofmann, die interessante Verbindung Butlerow's von neuem zu untersuchen. Die übernommene Arbeit ist noch keineswegs abgeschlossen; aber ich möchte doch schon jetzt die Resultate veröffentlichen, um mir das ungestörte Weiterarbeiten auf dem betretenen Gebiete zu sichern.

Die Darstellung grösserer Quantitäten von Hexamethylenamin nach den bisher bekannt gewordenen Methoden bietet erhebliche Schwierigkeiten. Nach manchen missglückten Versuchen ist es mir gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, das gestattet, in kurzer Zeit und ohne grosse Mühe beliebige Mengen einer reinen, concentrirten Formaldehydlösung und damit auch des gesuchten Hexamethylenamins zu gewinnen. Dasselbe beruht auf einer zuerst von Baeyer [4]) erwähnten Beobachtung, dass Methylal, wie andere Acetale, von Schwefelsäure ausserordentlich leicht zerlegt wird in Methylschwefelsäure und eine lose Verbindung von Schwefelsäure mit Formaldehyd, die sich schon beim Erwärmen in ihre Componenten spaltet. Zur Darstellung der wäss-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 653.

[2]) Diese Berichte XVI, 2918, Gazz. chim. XIII, 437.

[3]) Diese Berichte XVIII, 3350.

[4]) Diese Berichte VI, 220,

rigen Hexamethylenaminlösung werden zu einem Volumen käuflichen Methylals langsam und unter Kühlung zwei Volumina concentrirter Schwefelsäure hinzugegossen; dann lässt man durch einen Topftrichter zu der Mischung zwei Volumina Wasser hinzufliessen und schüttelt tüchtig um, bis die Flüssigkeit homogen geworden ist. Durch die Mischungswärme wird bereits etwas Formaldehyd gasförmig in Freiheit gesetzt; man verbindet daher zweckmässig, um Verluste zu vermeiden, den Kolben schon vor dem Zulassen des Wassers mit einem abwärts geneigten Kühler, an dessen Ende ein gebogener Vorstoss in ein Becherglas mit starkem wässrigem Ammoniak taucht. Durch die noch heisse, im Kolben befindliche Mischung bläst man Wasserdampf, bis das Destillat beim Erwärmen nicht mehr den stechenden Geruch des Oxymethylens entwickelt. Um denselben hervortreten zu lassen, genügt anfangs Anwärmen auf einem Uhrglase, später muss man einige Tropfen im Reagenzglase kochen lassen, da Formaldehyd aus verdünnter Lösung erst bei vollem Sieden mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Sobald die Operation beendigt ist, destillirt man, zur Wiedergewinnung des unzersetzten Methylals, die übergegangene Flüssigkeit, bis die Temperatur der Dämpfe 100° zeigt. Aus dem Destillat scheidet festes Kali das Methylal als leichte, aufschwimmende Flüssigkeitsschicht ab. Die rückständige, noch schwach alkalische Lösung wird auf dem Wasserbade langsam eingedampft, indem man von Zeit zu Zeit, sobald die Flüssigkeit wieder neutral geworden ist, einige Tropfen Ammoniak hinzufügt, da Hexamethylenamin auch in neutraler Lösung durch Wasser über 50° schon partiell in Ammoniak und Oxymethylen zerlegt wird.

Als nämlich eine neutrale, wässrige Lösung unter vermindertem Druck bei 60° destillirt wurde, reagirte das Destillat stark alkalisch und enthielt geringe Mengen zurückgebildeten Hexamethylenamins; die rückständige Lösung war neutral und zeigte beim Erwärmen deutlich den stechenden Geruch des Oxymethylens.

Da Hexamethylenamin sein Krystallwasser und die anhängende Feuchtigkeit bei 100° nur langsam verliert, dampft man am besten nur bis zur Syrupsconsistenz ein und nimmt mit heissem, absolutem Alkohol auf. Beim Erkalten scheidet es sich in schönen, rhombischen Krystallen ab, die nach dem Waschen mit Alkohol und Aether rein sind. Es wurden aus 172 g Methylal 15 g reines Hexamethylenamin erhalten und 47 g Methylal zurückgewonnen; das entspricht 38 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Hexamethylenamin ist leicht in Wasser und Chloroform und etwas weniger in Schwefelkohlenstoff löslich, löst sich in etwa 7 Theilen heissem und 14 Theilen kaltem Alkohol. Es bildet ausser dem schon von Butlerow beschriebenen Chlorid, dessen Schmelzpunkt ich übrigens bei 188—189° fand, auch ein Nitrat, Tartrat und ein gelbes

Pikrat, die aus der alkoholischen Lösung der Base durch die entsprechenden Säuren in Nadeln gefällt werden und leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich und unlöslich in Aether sind.

Hexamethylenaminmethyljodid, $C_6H_{12}N_4CH_3J$.

1 Molekül Hexamethylenamin wird in absolutem Alkohol gelöst und mit etwas mehr als einem Molekül Jodmethyl versetzt. Schon nach mehrstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die Flüssigkeit zu einem Brei langer, weisser, seideglänzender Nadeln erstarrt. Schneller erhält man das Additionsproduct, wenn man die Mischung unter Druck auf 100° erhitzt. Durch längeres Erhitzen in alkoholischer Lösung wird jedoch die Verbindung zersetzt; nach einstündiger Digestion war ein grosser Theil, nach zwei Stunden die gesammte Menge der Krystalle verschwunden und die Lösung hinterliess beim Verdunsten ein jodhaltiges Oel, das noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Bei kurzer Digestion (5—10 Minuten) finden Nebenreactionen nicht statt, und man erhält 90 pCt. der theoretischen Ausbeute an nadelförmigen Krystallen, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Aether rein sind. Sie wurden bei 100° getrocknet und gaben auf die Formel $C_6H_{12}N_4CH_3J$ stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N_4J$
H	5.48	5.32 pCt.
C	30.58	29.79 »
N	20.40	19.90 »
J	44.85	45.04 »

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, schwerer in heissem und kaum in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, färbt sich bei 188° gelb und schmilzt bei 190° unter Zersetzung. Der Körper ist das jodwasserstoffsaure Salz einer Base, denn durch Silbernitrat wird in der Kälte das gesammte Jod gefällt. In wässriger Lösung reagirt es nicht sauer, wie die Salze des Hexamethylenamins, wird auch beim Eindampfen nicht zersetzt, sondern krystallisirt unverändert wieder aus. Beim Schütteln mit Silberchlorid geht es fast augenblicklich in das salzsaure Salz über, das auch neutral reagirt, aber, nicht ganz so beständig wie das Jodid, beim Eindampfen den Geruch nach Oxymethylen erkennen lässt; aus der Lösung des Chlorides erhält man ein wasserfreies, sehr beständiges Platinsalz als hellgelbes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist, in vacuo getrocknet bei 100° nichts an Gewicht verlor und gegen 205° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{12}N_4CH_3)_2PtCl_6$
Pt	27.34	27.06 pCt.

Beim Kochen mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure wird das Hexamethylenaminmethyljodid zersetzt, der Geruch nach Oxymethylen tritt auf, und nach dem Abdampfen bleibt im Rückstande neben Ammoniumsulfat das schwefelsaure Salz eines primären Amins, wie die Senföl- und Isonitrilprobe zeigte.

Mit Silberoxyd behandelt wird eine wässrige oder alkoholische Lösung der Verbindung sofort stark alkalisch. Als die alkoholische Lösung nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler destillirt wurde, liess das Destillat schon am Geruch das Vorhandensein eines flüchtigen Amins erkennen, das nach dem Eindampfen mit Salzsäure die Isonitril- und Senfölreaction gab; es wird also wahrscheinlich Methylamin abgespalten. Im Kolben hatte sich etwas reducirtes Silber als Spiegel abgeschieden, und es waren erhebliche Mengen Hexamethylenamin zurück gebildet worden, die zum Nachweis in die Jodmethylverbindung übergeführt und als solche durch den Schmelzpunkt und eine Jodbestimmung identificirt wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}N_4J$
J	45.8	45.04 pCt.

In gleichem Sinne zersetzend wie Silberoxyd wirken auch in der Kälte verdünnte Kali- und Natronlauge, eine bemerkenswerthe Analogie des untersuchten Additionsproductes mit den unter anderen von Claus und Bernthsen vielfach untersuchten Chinolinalkylammoniumjodiden, deren Constitution Gegenstand einer interessanten Controverse geworden ist.

Leider ist es mir bisher nicht gelungen, die freie Base in unzersetztem Zustande zu isoliren, doch sind dahinzielende Versuche noch im Gange.

Mit Brom und Jod bildet die Methyljodidverbindung ebenso wie das Hexamethylenamin eine ganze Reihe von Additionsproducten, über welche ich später berichten werde.

Hexamethylenaminäthyljodid, $C_6H_{12}N_4C_2H_5J$.

Eine Mischung von Aethyljodid mit Hexamethylenamin in absolut alkoholischer Lösung reagirt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, schneller, wenn man sie 5—10 Minuten bei 100° digerirt. Man erhält weisse Nadeln, welche dem Methyljodidkörper an Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen sehr ähnlich sind, sich bei 130° gelb färben, bei 133° zu einer gelbrothen Flüssigkeit schmelzen und sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt zersetzen. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{17}N_4J$
J	42.69	42.90 pCt.

Dihexamethylenaminmethylenjodid, $(C_6H_{12}N_4)_2CH_2J_2$.

Da nach kurzer Digestion der beiden Componenten in alkoholischer Lösung bei 100° eine Reaction kaum begonnen hatte, ein längeres Erhitzen mit Alkohol aber nach den bei der Methyljodidverbindung gemachten Erfahrungen nicht rathsam erschien, so wurde die Mischung beider Substanzen in Chloroform gelöst und 2 Stunden bei 100° unter Druck digerirt. Es hatten sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 165° ausgeschieden, die sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösten und nach dem Trocknen bei 100° ergaben:

J 46.56; berechnet für $C_{13}H_{26}N_8J_2$ 46.35 pCt.

Es sind also trotz des angewandten Ueberschusses von Methylenjodid zwei Moleküle Hexamethylenamin mit einem Molekül Methylenjodid zusammengetreten. Auch aus diesem Körper wird der gesammte Jodgehalt schon in der Kälte durch Silbernitrat ausgefällt; die Verbindung ist also das jodwasserstoffsaure Salz einer zweisäurigen Base.

Entsprechende Versuche mit Aethylenbromid, Aethylenjodid und Jodoform, ferner das Studium der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Phenylsenföl auf Hexamethylenamin sind in Angriff genommen.

386. F. Münchmeyer: Einwirkung von Hydroxylamin auf Bi-Ketone.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Wie ich schon in meiner ersten kurzen Notiz über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand hervorhob, bedarf die Frage, welche Doppelketone sich mit 2 und welche nur mit einem Molekül Hydroxylamin sich verbinden, einer erneuten Untersuchung, nachdem Paal durch Umwandlung des Acetonylacetons in ein Dioxim zuerst gezeigt hat, dass die benachbarte Stellung der Carbonylgruppen jedenfalls nicht einzig die Bildung von Dioximen bedingt. Trotzdem blieb bis jetzt die Thatsache bestehen, dass alle untersuchten Ketone, welche die Gruppe CO---CO enthalten, Dioxime bilden, während solche, die die beiden Carbonylgruppen getrennt enthalten, der grossen Mehrzahl nach nur mit einem Molekül Hydroxylamin reagiren.

Ich habe es daher unternommen, verschiedene Bi-Ketone auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu prüfen und bin zu ganz über-

rascheuden Resultaten gelangt, welche nicht in Einklang mit der citirten Regel zu bringen sind.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibutyryl.

Wasserfreie Buttersäure wurde mittelst der berechneten Menge Phosphortrichlorid in das Chlorid verwandelt und aus diesem, analog der von Brühl für das Divaleryl angegebenen Vorschrift, das Dibutyryl dargestellt, dessen Eigenschaften mit den Angaben von Freund übereinstimmten. Zur Darstellung des Dibutyryls habe ich folgendes Verfahren erprobt und gut befunden: Butyrylchlorid wurde mit dem fünffachen Vol. Aether verdünnt und hierauf in feinen Scheiben allmählich Natrium eingetragen, wobei eine reichliche Ausscheidung von Kochsalz stattfand. Nach beendigter Reaction wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen und mit dem ersten, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abgegossenen, vereinigt; das zurückbleibende Oel wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen und fractionirt, das bei 240—260° C. Uebergehende bestand zum grössten Theile aus Dibutyryl. Das letztere wurde nun mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natronlauge in alkoholischer Lösung 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol grösstentheils verjagt und mit Wasser ein Oel ausgefällt, welches sich nicht destilliren liess. Zur Reinigung leitete man sehr vorsichtig und unter guter Abkühlung in die ätherische Lösung des Oels Salzsäuregas, löste das Product (Salz des muthmaasslich gebildeten Acetoximes) in Wasser, wobei etwas unverändertes unreines Dibutyryl im Aether gelöst zurückblieb. Nachdem dieses durch wiederholtes Schütteln mit Aether entfernt war, versetzte man die wässrige Lösung mit Natriumacetat und schüttelte dieselbe wiederum mit Aether aus. Durch wiederholtes Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser konnten die letzten Spuren von Essigsäure entfernt werden; nach Vertreibung des Aethers wurde das erhaltene Oel längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet und der Analyse unterworfen Dieselbe ergab:

Stickstoffbestimmung:

0.2060 g Substanz gaben bei 18° C. und 742 mm Barometerstand 16.3 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0183 g = 8.88 pCt. N.

Ber. für $C_3H_7---CO---C(NOH)---C_3H_7$	Gefunden
N 8.91	8.88 pCt.

Das auf diese Weise erhaltene Hydroxylamin-Derivat des Dibutyryls ist ein dickes Oel, dessen Geruch an Buttersäureäther und Chinolin gleichzeitig erinnert; in ganz kleinen Mengen ist der Körper fast unzersetzt destillirbar und in concentrirter Salzsäure ist derselbe leicht löslich.

Das Dibutyryl vermag, obgleich es die beiden Carboxylgruppen benachbart enthält, kein zweites Stickstoffatom aufzunehmen. Ich habe es vergeblich andauernd mit freiem und salzsaurem Hydroxylamin behandelt, sein Stickstoffgehalt änderte sich nicht. Der Versuch auch mit salzsaurem Hydroxylamin direct eine Einwirkung auf das Dibutyryl in alkoholischer Lösung zu erzielen, zumal V. Meyer und H. Goldschmidt eine solche beim Dibenzoyl zu verzeichnen hatten, scheiterte. Obgleich ich im Rohr bei 150° C. operirte, konnte ich durch die nachherige Analyse nur die Bildung des Monoximes constatiren.

Stickstoffbestimmung:

0.0515 g Substanz gaben bei 15° C. und 754 mm Barometerstand 4.1 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0047 g = 9.12 pCt. N.

Ber. für $C_3H_7-CO-C(NOH)-C_3H_7$		Gefunden
N	8.91	9.12 pCt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Terephtalophenon.

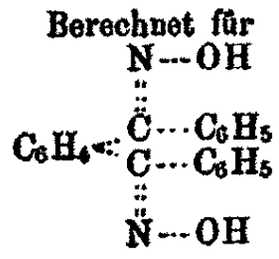
V. Meyer hat vor längerer Zeit versucht, Hydroxylamin auf Phtalophenon einwirken zu lassen, jedoch ohne eine Verbindung erzielt zu haben; es ist dieses durchaus begreiflich, da dasselbe ein Lacton und als solches gegen Hydroxylamin resistenzfähig ist. — Es war demnach interessant, zu erfahren, wie sich Terephtalophenon gegen obige Reaction verhalten würde.

Das Terephtalophenon war aus Terephtalsäure noch nicht dargestellt; Zincke, der es zuerst erhielt, hat es aus dem *p*-Dibenzylbenzol durch Oxydation gewonnen. Ich habe folgende bequemere Darstellungsweise gefunden: 5 g Terephtalylchlorid wurden in 20 g reinem Benzol gelöst und aus einem Tropftrichter langsam zu 7 g Aluminiumchlorid, in dem dreifachen Gewichte Petroleumäther suspendirt, zutropfen gelassen. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis Salzsäure nicht mehr entwich. Man giesst den grössten Theil des Ligroins alsdann ab, setzt Wasser resp. Eis vorsichtig zu dem Rückstande und zieht diesen dann mit Aether aus. Hiernach vereinigt man diesen Aetherextract mit dem abgegossenen Ligroin und wäscht die Lösung wiederholt mit verdünnter Natronlauge. Nach theilweiser Verdunstung des Aethers erhält man das Terephtalophenon vom Schmelzpunkt 159—160°, der mit dem von Zincke auf andere Weise dargestellten Terephtalophenon übereinstimmte. — 1 Mol. des Terephtalophenons wurde mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Natriumhydroxyd in concentrirter alkoholischer Lösung einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht, hierauf verjagte man den grössten Theil des Alkohols, versetzte den Rückstand mit Wasser und krystallisirte den erhaltenen Niederschlag

aus Alkohol um. So wurden weisse Krystalle gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 235° C. lag. Die Analyse ergab:

Stickstoffbestimmung:

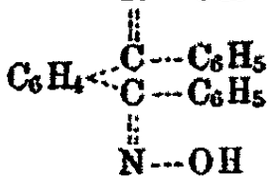
0.1838 g Substanz gaben bei 12° C. und 732 mm Barometerstand 14 ccm N entsprechend 0.0159 g = 8.70 pCt. N.

	Berechnet für	Gefunden
		
N	8.86	8.70 pCt.

Dieses Resultat überraschte mich in hohem Maasse; einerseits beseitigt es die früher geltende Regel über die Bildung von Dioximen gänzlich, andererseits steht es im bestimmten Widerspruch mit der Beobachtung von Nölting und Kohn, welche denselben Versuch mit Terephtalophenon vorgenommen haben und die allgemeine Gesetzmässigkeit bestätigt fanden, indem bei ihren Versuchen ein Monoxim resultirte. Ich habe meinerseits, nach dem Erscheinen von Nölting's und Kohn's Mittheilung, einen zweiten Versuch zur Controle des ersten vorgenommen und habe meine erste Beobachtung durchaus bestätigt gefunden, indem ich auch zum zweiten Male die Bildung eines Dioxims constatirte. Das neue dargestellte Präparat ergab bei der Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0.2560 g Substanz gaben bei 17° C. und 732 mm Barometerstand 19.8 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0221 g = 8.63 pCt. Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
		
N	8.86	8.63 pCt.

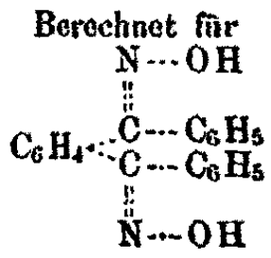
Einwirkung von Hydroxylamin auf Isophtalophenon.

Die Darstellung des Isophtalophenons, welches von Ador schon erhalten war, verlief nicht so glatt, wie die des Terephtalophenons. Schon die Darstellung des Isophtalylchlorids bietet Erscheinungen dar, über die in der Literatur nichts verzeichnet ist. Bei eintägigem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler wird die Isophtalsäure nur zum Theil in ihr Chlorid verwandelt. Leicht und glatt

gelingt die Umwandlung bei hoher Temperatur: 5 g Isophtalsäure wurden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohr einen Tag hindurch auf 200° erhitzt; das erhaltene Product wurde dann fractionirt. Man erhielt so reichliche Mengen des Chlorids, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. 5 g desselben wurden dann ebenfalls analog den beim Terephtalophenon gemachten Angaben behandelt; nach Verdunstung des Aethers blieb aber in diesem Falle eine unansehnliche, harzige Masse zurück, der nur durch wiederholtes Kochen mit Ligroïn das Isophtalophenon entzogen werden konnte, welches sich bei der Krystallisation zu schönen, strahlenförmigen Gebilden vereinigte, deren Schmelzpunkt bei 95° lag. 1 Molekül Isophtalophenon wurde dann in genau derselben Weise, wie beim Terephtalophenon angegeben, mit Hydroxylamin behandelt. Nach eintägigem Erwärmen verjagte man den grössten Theil des Alkohols und fällte mit Wasser einen voluminösen Niederschlag, der sich schlecht filtriren liess und deshalb durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mittelst Aether entzogen wurde. Nachdem die ätherische Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht worden war, erhielt man weisse Kryställchen vom Schmelzpunkte 70—75°. Die Analyse ergab:

Stickstoffbestimmung:

0.0550 g Substanz gaben bei 11° C. und 735 mm Barometerstand 4.2 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0048 g = 8.72 pCt. Stickstoff.

	Berechnet für	Gefunden
		
N	8.86	8.72 pCt.

Das erhaltene Resultat ist demnach wiederum eine Ausnahme von der am Anfange citirten Gesetzmässigkeit und widerspricht nicht minder der Beobachtung von Nölting und Kohn, welche auch beim Isophtalophenon durch Einwirkung von Hydroxylamin ein Monoxim erhalten haben.

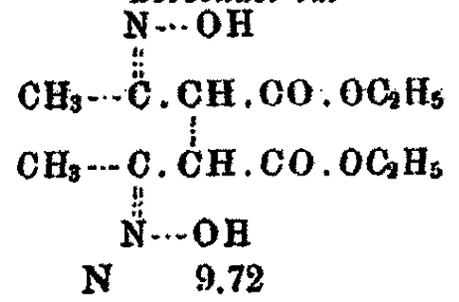
Einwirkung von Hydroxylamin auf Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül des Esters, in wenig Natronlauge gelöst, wurde mit einem grossen Ueberschuss alkalischer Hydroxylaminlösung behandelt. Aus der alkalischen Lösung fällte man mit Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als rein

erwies; derselbe bildet weisse Nadeln, besitzt stark saure Eigenschaften und zersetzt sich bei 190° unter Verpuffung. Die Analyse ergab:

0.1010 g Substanz gaben bei 14° C. und 750 mm Barometerstand 8.6 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0099 g = 9.80 pCt. Stickstoff.

Berechnet für



Gefunden

N 9.72 — 9.80 pCt.

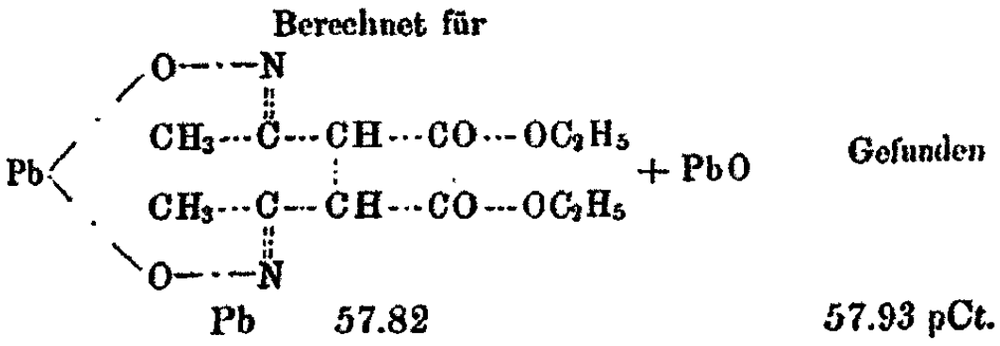
Durch Abspaltung von 1 Molekül Hydroxylamin wird der Körper vermuthlich das von Knorr erhaltene Monoxim (24. Bericht der Chem. Gesellschaft in Würzburg 1886, S. 13) geben.

Das Bleisalz des Hydroxylaminderivates wurde durch Auflösen der Säure in wenig Ammoniak und Ausfällen mit Bleiacetat erhalten; es ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag.

Bleibestimmung:

0.3190 g Salz gaben, mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht, 0.2705 g Bleisulfat, entsprechend 0.1848 g Blei.

Berechnet für



Gefunden

Pb 57.82 — 57.93 pCt.

Das Studium der Reductionsproducte des Hydroxylaminderivates bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Terephtalylchlorid.

Von Interesse war es, nach diesen Ergebnissen das Verhalten von Ketonen der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}CO---C_2H_5\\CO---C_2H_5\end{matrix}$ gegen Hydroxylamin zu prüfen. Das Aethylphtalyl Wischin's — das aber wahrscheinlich ein Lacton, kein Keton ist — haben bereits V. Meyer und F. P. Treadwell als indifferent gegen Hydroxylamin befunden. Ich versuchte nun das Terephtalyläthyl zu erhalten, und zwar auf folgende Weise: 5 g Terephtalylchlorid liess ich in wasserfreier, ätherischer Lösung auf die berechnete Menge Zinkäthyl, ebenfalls in ätherischer Lösung, einwirken, so dass das letztere langsam zu dem ersteren gesetzt wurde. Nach

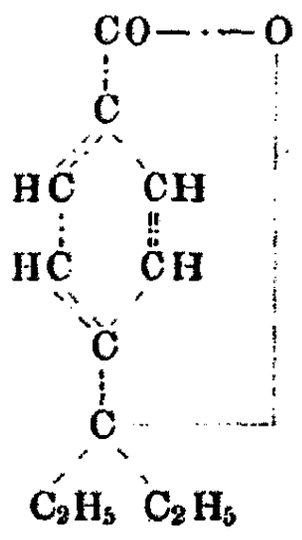
Beendigung der heftigen Reaction wurde der Aether theilweise verjagt und zu dem Rückstande, um etwa noch vorhandenes Zinkäthyl zu entfernen, vorsichtig Wasser gesetzt. Der wässerigen Flüssigkeit wurde mittelst Aether das Keton entzogen, welches durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Natronlauge gereinigt wurde. Nach fast vollständiger Verdunstung des Aethers erhielt man einen in prachtvoll glänzenden, weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 220°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0.1155 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.0800 g Wasser, entsprechend 0.0089 g = 7.70 pCt. Wasserstoff, und 0.3255 g Kohlendioxyd, entsprechend 0.0888 g = 76.02 pCt. Kohlenstoff.

	Berechnet für $C_6H_4<^{CO\cdots C_2H_5}_{CO\cdots C_2H_5}$	Gefunden
C	75.79	76.02 pCt.
H	7.37	7.70 »

Diesen Körper habe ich bis jetzt in keiner Weise mit Hydroxylamin zur Reaction bringen können, weder durch Erhitzen mit freiem noch mit salzsaurem Hydroxylamin, in letzterem Falle im Rohre bei 150°. Es liegt demnach die Vermuthung nahe, dass ich möglicher Weise überhaupt kein Keton, sondern ein Lacton vor mir habe. Diese *a priori* höchst unwahrscheinliche Annahme würde dazu nöthigen, die Substanz als ein ε-Lacton der Formel



aufzufassen, welche aber um so mehr sich aufdrängt, als die Para- und Metaphtalophenone, wie oben gezeigt, so sehr reactionsfähig gegen Hydroxylamin sind. — Das Aethylterephtalyl verbindet sich übrigens sehr leicht mit Phenylhydrazin und erinnert darin an das Phtalid, dessen Verhalten gegen Phenylhydrazin V. Meyer und ich im gleichen Hefte

dieser Berichte beschreiben. Diese überraschenden Befunde bedürfen natürlich eingehender Untersuchung.

Man ersieht aus den von mir angestellten Versuchen, dass sich ein Gesetz in Beziehung auf die Einwirkung von Hydroxylamin auf Biketone vor der Hand noch nicht aufstellen lässt; jedenfalls ist die früher aufgestellte Regel als gänzlich beseitigt anzusehen.

Während z. B. die folgenden Diketone nur mit 1 Molekül Hydroxylamin reagiren: Dibutyryl, Anthrachinon, Acetophenonaceton, Benzoylaceton u. s. w., verbinden sich andere, wie Acetonylaceton, Terephtalophenon, Isophtalophenon, Diacetbernsteinsäureester, Benzil, Phenanthrenchinon u. s. w. mit 2 Molekülen Base.

Anhang.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon.

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf amidirte Ketone ist noch nicht studirt worden. Ich habe das Verhalten des von Michler entdeckten, jetzt technisch im grossen Maassstabe fabricirten Ketons $CO<^{C_6H_4\cdots N(CH_3)_2}_{C_6H_4\cdots N(CH_3)_2}$ gegen Hydroxylamin untersucht. Ich fand, dass die Verbindung von freiem Hydroxylamin nicht angegriffen wird; leicht aber reagirt sie mit salzsaurem Hydroxylamin. 1 Molekül des Ketons wurde mit $1^1/_2$ Molekülen salzsauren Hydroxylamins unter Zusatz von einem Tropfen concentrirter Salzsäure in wenig Alkohol gelöst und einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht. Nachdem der grösste Theil des Alkohols verjagt war, fällte man mit Wasser einen weissen Niederschlag, der aus der wässerigen Lösung mittelst Aether aufgenommen und nach Vertreibung des letzteren aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmelzpunkt 98—99°.

Stickstoffbestimmung:

0.1030 g Substanz gaben bei 8° und 749 mm Barometerstand 12.7 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0151 g = 14.66 pCt. Stickstoff.

	Berechnet für $C(C_6H_4\cdots N(CH_3)_2)_2(N\cdots OH)$	Gefunden
N	14.84	14.66 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

387. Alfred Biedermann: Weitere Mittheilungen über Thiophenaldehyd.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Seit Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über den Aldehyd der Thiophenreihe bin ich noch zu folgenden Resultaten gekommen:

Im Besitz einer grösseren Menge reinen Thiophenaldehyds, unternahm ich zunächst eine specifische Gewichts-Bestimmung desselben und erhielt dabei folgende Daten, bei einer Beobachtungstemperatur von 21° C.

Gewicht des Wassers im Pyknometer . . .	1.7855 g.
» » Thiophenaldehyds im Pyknometer	2.1713 g.

Das specifische Gewicht des Thiophenaldehyds ist daher bei 21° C. 1.215 g, bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur.

Wie bereits erwähnt[1]), zeigt der Thiophenaldehyd in seinem Verhalten gegen Reagentien eine vollständige Anologie mit dem Benzaldehyd. Diese Anologie erstreckt sich ebenfalls auf die Condensation mit aromatischen Basen und Phenolen zu Farbstoffen, sowie mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu ungesättigten Säuren.

Erhitzt man ein Gemisch von Phenol und Benzaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure, verdünnt dann mit Wasser und versetzt mit Alkali, so erhält man bekanntlich eine prachtvoll rothe Färbung der Lösung, auf der Bildung von Benzaurin beruhend. Verführt man auf ganz gleiche Weise mit dem Thiophenaldehyd, so resultirt nur ein braunschwarzes Harz, in Folge der Zersetzung des Thiophenaldehyds durch concentrirte Schwefelsäure. Verdünnt man dagegen den Thiophenaldehyd durch Eisessig, so ist es leicht, ganz die gleiche, schöne Farbenerscheinung, wie in der Benzolreihe, zu erhalten. Bei dieser Reaction entsteht wohl ein Thiophen- und Benzolkerne enthaltendes Aurin.

M. Salzmann und F. Krüger liessen sich 1880 die Herstellung violetter und grüner Farbstoffe durch Erwärmen von Benzaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorpikrin patentiren[2]). Diese gleiche Farbstoffbildung ist auch bei Anwendung des Thiophenaldehyds zu beobachten. Erwärmt man nämlich Thiophenaldehyd mit Dimethylanilin und Chlorpikrin, so tritt sofort tief-grüne Färbung ein, die dann bei weiterem Erwärmen allmählich in violett übergeht.

Benzaldehyd, Furfuranaldehyd und Thiophenaldehyd verhalten sich bei ihrer Condensation mit Dimethylanilin vollkommen gleich, indem alle drei grüne Farbstoffe geben. Um nun zu prüfen, welchem seiner

[1]) Diese Berichte XIX, 636.
[2]) Chemische Industrie IV, 11.

beiden Anologa der Thiophenaldehyd in seinem chemischen Verhalten mehr gleicht, benutzte ich den auffallenden Unterschied des Furfurols und des Benzaldehyds, den sie in ihren Condensationen mit *m*-Amidobenzoësäure zeigen. Furfurol vereinigt sich nach Schiff sofort mit *m*-Amidobenzoësäure zu einem intensiv purpurroth gefärbten Reactionsproducte, während Benzaldehyd bei dieser Condensation eine farblose Verbindung liefert.

Vom Thiophenaldehyd, dessen Constitution völlig der des Furfurols analog ist:



Thiophenaldehyd

Furfurol

hätte man erwarten dürfen, dass er sich mit *m*-Amidobenzoësäure zu einer gefärbten Verbindung vereinigen würde. Dies ist aber nicht der Fall, es tritt zwar auch hier Condensation ein, die neue Verbindung ist aber, wie auch die des Benzaldehyds, farblos.

Der Thiophenaldehyd steht daher in seinen chemischen Eigenschaften viel näher dem Benzaldehyd als dem Furfuranaldehyd, trotzdem letzterer ihm anologer constituirt ist.

Durch kalte, rauchende Salpetersäure lässt sich Thiophenaldehyd mit grösster Leichtigkeit nitriren. Die Versuche, aus diesem rohen Nitroproducte, entsprechend der Baeyer'schen Indigosynthese aus Orthonitrobenzaldehyd, Aceton und Natronlauge[1]) zu dem Indigo der Thiophenreihe zu gelangen, missglückten.

Thiophenaldoxim, $C_4H_3SCH{=}NOH$.

Das Aldoxim des Thiophenaldehyds wurde nach dem gewöhnlich angewandten Verfahren dargestellt. Die alkoholische Lösung von einem Molekül Thiophenaldehyd wird mit einer ebenfalls concentrirten alkoholischen Lösung von $1^1/_2$ Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und Aetznatron versetzt und circa eine Stunde gekocht. Nach 12 Stunden wird mit Wasser verdünnt und dann aus der Flüssigkeit das Thiophenaldoxim durch Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein weisser, in langen, der β-Thiophensäure sehr ähnlichen Nadeln krystallisirender Körper, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt von 128° zeigte.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2856.

0.2081 g Substanz gaben 21.05 ccm Stickstoff bei 21° und 750 mm = 0.02364 g Stickstoff.

Ber. für $C_4H_3SCH{=}NOH$		Gefunden
N	11.02	11.34 pCt.

Der Theorie nach könnte man annehmen, dass man aus der Thiënylglyoxylsäure glatt durch Abspaltung von Kohlensäure zum Thiophenaldehyd gelangen sollte:

$$C_4H_3SCOCOOH = CO_2 + C_4H_3SCOH.$$

Bei der trockenen Destillation der Thiënylglyoxylsäure entsteht aber immer neben dem gebildeten Thiophenaldehyd eine etwa gleich grosse Menge von β-Thiophensäure; ausserdem wird die Ausbeute noch durch Verkohlung verringert. Es wäre mir daher sehr erwünscht gewesen, eine womöglich glatt verlaufende Umwandlung der Säure zu Aldehyd zu finden. Da die verschiedensten Versuche, die zu diesem Zwecke mit der freien Säure angestellt wurden, zu keinem günstigen Resultate führten, so hoffte ich durch Abspaltung von Kohlensäure vom Phenylhydrazinderivat der Thiënylglyoxylsäure — die Abspaltung verläuft nach E. Fischer und Elbers[1]) in der Benzolreihe glatt — zu meinem Ziele zu gelangen.

Ich erhielt auch wirklich durch Erhitzen des (bei 161° schmelzenden) Phenylhydrazids der Thiënylglyoxylsäure im Oelbade auf 180° unter Abspaltung von Kohlensäure fast quantitativ das bei 119° schmelzende Hydrazid des Thiophenaldehyds, welches als solches durch Vergleich mit dem früher von mir aus Aldehyd und Phenylhydrazin dargestellten[2]) erkannt wurde.

Unerwartete Schwierigkeiten boten sich mir dagegen bis jetzt bei der Zerlegung dieses Hydrazids zu Aldehyd und Base dar. Beim Kochen des Thiophenaldehydhydrazids mit 30 procentiger Schwefelsäure, oder auch mit concentrirter Salzsäure, erhält man zwar den Aldehyd, aber in nur geringen Mengen, denn die Hauptmasse verharzt.

Thiënylacrylsäure (Analogon der Zimmtsäure), $C_4H_3S{-}CH{=}CHCOOH$.

Zur Darstellung der Zimmtsäure der Thiophenreihe wurde auf folgende Art verfahren:

Ein Gemisch von 3 Theilen Thiophenaldehyd, 10 Theilen Essigsäureanhydrid und 4 Theilen wasserfreiem, essigsaurem Natron wird circa 7 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 227, 340.
[2]) Diese Berichte XIX, 638.

Das nach Verlauf dieser Zeit beim Erkalten fast vollkommen erstarrende Reactionsproduct wird in wässriger Sodalösung gelöst und die alkalische Flüssigkeit dann zur Entfernung des unveränderten Thiophenaldehyds mit Aether ausgeschüttelt. Alsdann wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die gesuchte Säure in Form von weissen Nadeln abschied. Dem Wasser wurde die Säure durch Aether entzogen und nach Entfernung des letzteren aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die so erhaltenen, im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben bei der Schwefelbestimmung folgende auf Thiënylacrylsäure stimmende Zahlen:

0.1269 g Substanz gaben 0.1940 g $BaSO_4$ = 0.02664 g Schwefel.

Ber. für $C_4H_3SCH=CH-COOH$	Gefunden
S 20.77	20.99 pCt.

Die Thiënylacrylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich aber in siedendem, aus welchem sie beim Erkalten in stark lichtbrechenden, weissen Nadeln krystallisirt. In den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln ist Thiënylacrylsäure leicht löslich. Der Schmelzpunkt dieser Säure liegt bei 138°.

Durch Sättigung von Thiophenzimmtsäure mit Ammoniak erhält man das aus Wasser in derben Nadeln krystallisirende Ammoniumsalz, dessen wässrige Lösung mit Metallsalzen folgende charakteristische Fällungen giebt:

Mit Eisenchlorid einen amorphen, orangerothen Niederschlag.
» Kupfersulfat » » malachitgrünen »
» Bleiacetat eine weisse, voluminöse Fällung.
» Uranylnitrat einen gelben, amorphen Niederschlag.
» Magnesiumsulfat eine weisse, krystallinische Fällung.
» Calciumchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Thiophenzimmtsäure mit Bromwasser, so verschwindet das Brom, gleichzeitig aber trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung hellgelber Flocken.

Fügt man zu Thiophenzimmtsäure rauchende Salpetersäure hinzu und erwärmt schwach, so erhält man eine klare, rothe Lösung, aus der durch Zusatz von Wasser ein Nitroproduct in schwach gelb gefärbten Flocken ausfällt.

Durch Nachweis der leichten Nitrirbarkeit der Thiënylacrylsäure ist vielleicht ein Weg zur Synthese des Indigos, besonders aber des Chinolins der Thiophenreihe geöffnet.

Silbersalz der Thiënylacrylsäure, $C_7H_5SO_2Ag$.

Versetzt man eine Lösung von thiophenzimmtsaurem Ammonium in der Kälte mit Silbernitrat, so erhält man einen voluminösen, weissen

Niederschlag, der über Schwefelsäure unter Abschluss des Lichtes getrocknet, folgende Analysenzahlen ergab:

0.1145 g Substanz gaben 0.0475 g Silber.

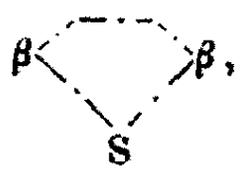
Ber. für $C_7H_5SO_2Ag$	Gefunden
Ag 41.38	41.48 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

388. R. Demuth: Ueber ein zweites Thioxen.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Da alle diejenigen Wege, welche bislang eingeschlagen wurden, um zu einer zweiten Dicarbonsäure des Thiophens zu gelangen, nicht den gewünschten Erfolg hatten[1]), so versuchte ich ein dem bis jetzt einzig bekannten Thioxen isomeres darzustellen, um dann durch Oxydation der beiden Methylgruppen zu einer neuen Dicarbonsäure zu gelangen. Veranlasst wurde ich zu diesem Versuche durch die immer aufs Neue bestätigte Wahrnehmung, dass die Derivate des Thiophens, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten in der β-β-Stellung enthalten:



glatt zur Dicarbonsäure oxydirt werden, während solche Derivate, welche die Substituenten in anderer Stellung enthalten, bisher auf keine Weise in eine zweite Dicarbonsäure haben überführt werden können —, wie denn überhaupt die Abneigung des Thiophens, eine andere als die β-β-Dicarbonsäure zu bilden, bei den verschiedenartigsten Versuchen (auch bei der Cyankaliumdestillation u. s. w.) in frappanter Weise zu Tage tritt.

Dem Thioxen Messinger's kommt die Constitution[2])



zu. Die Existenz verschiedener Isomeren desselben schien möglich,

[1]) Diese Berichte XVIII, 3026 und XIX, 681.
[2]) Diese Berichte XVIII, 529.

und man musste — ausgehend vom γ-Thiotolen — durch Einführung einer zweiten Methylgruppe zu einem derselben gelangen, welches also dem Ortho- oder Metaxylole der Benzolreihe entspräche.

Reines, constant siedendes γ-Thiotolen wurde jodirt und dann mit Jodmethyl und Natrium in absolut ätherischer Lösung unter Kühlung stehen gelassen. Die Reaction trat sofort beim Vermischen der sorgfältig von Wasser befreiten Lösungen ein und verlief im Laufe mehrerer Tage. Nun wurde der Aether im Wasserbade abdestillirt und das Reactionsgemisch über freier Flamme übergetrieben. Das so gewonnene Destillat ergab beim wiederholten Fractioniren ein von 138 bis 140° (corr.) siedendes Product, welches zufolge der Analyse aus Thioxen bestand.

Die Ausbeute war eine viel geringere, als sie beim Aethyliren, Propyliren, Butyliren und Octyliren von Thiophenen erzielt wird, wie dies bei der Fittig'schen Synthese mit Jodmethyl ganz allgemein in der Thiophenreihe der Fall zu sein scheint.

0.1454 g Substanz ergaben 0.3035 g Baryumsulfat = 0.0416 g = 28.68 pCt. Schwefel.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_2S<^{CH_3}_{CH_3}$
S	28.68	28.57 pCt.

Ausserdem wurde eine

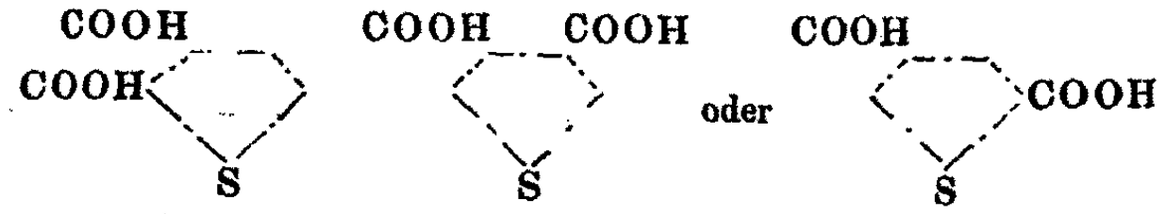
Bestimmung des specifischen Gewichtes bei 21° C. vorgenommen.

Gewicht des Pyknometers . . . . . = 0.8510 g
» » » + Wasser = 1.6134 g
» » » + Thioxen = 1.5964 g.

Demnach ist das specifische Gewicht des Thioxens bei 21° bezogen auf Wasser von derselben Temperatur = 0.9777.

Neben dem Thioxen bilden sich stets noch höher siedende, ölige Producte.

Welche der drei Formeln ($\gamma\gamma$; $\gamma\beta_{1,2}$; $\gamma\beta_{1,3}$) diesem Thioxen nun auch zukommen mag, beim Oxydiren musste — falls die Reaction normal verläuft — eine isomere Thiophendicarbonsäure entstehen, welche durch eine der Formeln



ausgedrückt werden könnte.

Während Messinger's Thioxen glatt zu einer Dicarbonsäure oxydirt wird, erhielt ich, bei ganz entsprechend geleiteter Oxydation des neuen Thioxens, keine wägbaren Mengen einer Säure, sondern das Thioxen wurde *total verbrannt*; nur eine kleine Menge harziger, undefinirbarer Nebenproducte war entstanden. Dieser Versuch wurde mehrfach mit dem gleichen Resultate wiederholt. Auch hier ergab sich also, dass ein Disubstitutionsproduct des Thiophens, welches bei glatt verlaufender Oxydation notwendig zu einer neuen Dicarbonsäure hätte führen müssen, bei dem Oxydationsprocesse fast ganz zerstört wird, während das entsprechende β-β-Disubstitutionsproduct glatt die β-β-Dicarbonsäure giebt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

389. R. Demuth: Nachtrag zu meiner Abhandlung über die Methylacetothiënone.

(Eingegangen am 2. Juli.)

In einer früheren Abhandlung[1]) berichtete ich über Methylacetothiënon, welches ich durch Acetyliren aus Theerthiotolen dargestellt habe. Wenngleich letzteres hauptsächlich aus der β-Verbindung besteht, so liess sich doch reines β-β-Methyacetothiënon so nicht isoliren, vielmehr war stets ein Gemenge von β-Methylacetothiënon mit etwas γ-β-Methylacetothiënon vorhanden. Um die früher beschriebene Verbindung und ihre Derivate völlig rein zu erhalten, habe ich meine Versuche unter Anwendung von chemisch reinem β-Thiotolen wiederholt.

---

5 g reines β-Thiotolen wurden im dreifachen Volumen Ligroïn gelöst, 4.5 g Acetylchlorid, und solange Aluminiumchlorid hinzugefügt, als noch Reaction eintrat. Nachdem der Petroläther abgegossen, wurde das fast feste Reactionsgemisch vorsichtig unter Kühlung mit Eiswasser zersetzt und dann mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung, zuerst mit Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen, hinterliess beim Verdunsten ein schwach gelblich gefärbtes Oel, das behufs weiterer Reinigung mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Es konnte so als fast farbloses Oel dem Destillat entzogen werden. Gut getrocknet

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3024.

und dann fractionirt zeigte es den (corr.) Siedepunkt 232—233° C. In der Kälte erstarrt das Keton (wie Hr. Ruffi zuerst im hiesigen Laboratorium beobachtet hat) zu grossen, tafelförmigen, farblosen Krystallen. Letztere, durch Absaugen unter Kühlung von der Mutterlauge befreit, zeigten den Schmelzpunkt 25° und blieben bei gewöhnlicher Zimmertemperatur fest.

Versuche, die ich mit dem aus Theerthiotolen dargestellten Acetylderivate vornahm, zeigten, dass letzteres durch die gewöhnlich in Anwendung kommenden Kältemischungen absolut nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Von dem β-β-Methylacetothiënon wurden die folgenden Derivate dargetellt.

β-β-Methyacetothiënon und Phenylhydrazin.

Die Darstellung geschah in derselben Weise wie für das Phenylhydrazinderivat des acetylirten Theerthiotolens angegeben[1]).

Aus Alkohol krystallisirt das Phenylhydrazinderivat des β-β-Methylacetothiënons in feinen, schwach gelblich gefärbten, zu Rosetten vereinigten Nädelchen vom Schmelzpunkt 127—128°. Die Krystalle sind an der Luft beständig, während das seiner Zeit aus dem acetylirten Theerthiotolen dargestellte entsprechende Product zwar ähnlich krystallisirte, aber an der Luft unbeständig war, weshalb damals eine Analyse unterblieb.

0.1382 g gaben bei 13° und 743 mm Druck 14.3 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S<^{CH_3}_{C\cdots CH_3}$ $\|$ $N_2H\cdots C_6H_5$
N	11.96	12.17 pCt.

β-β-Methylacetothiënon und Hydroxylamin.

Das Acetoxim wurde in derselben Weise dargestellt wie für das Acetoxim des acetylirten Theerthiotolens angegeben[2]).

Es krystallisirt in farblosen, sternförmig gruppirten Nädelchen vom Schmelzpunkt 125°.

0.0920 g Substanz gaben bei einer Temperatur von 14° und 743 mm Barometerstand 7.3 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_2S<^{CH_3}_{C\cdots CH_3}$ $\|$ $N\cdots OH$
N	9.12	9.03 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 3025.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3025.

Nitrirung des β-β-Methylacetothiënons.

In rauchende Salpetersäure wurden unter guter Kühlung und stetigem Umrühren Kryställchen des Ketons geworfen. Das Reactionsgemisch wurde dann in Wasser gegossen, wobei sich der Nitrokörper in schneeweissen Flocken ausschied. Letztere wurden abfiltrirt, mit Wasser andauernd gewaschen und nun aus Aether umkrystallisirt. Das Nitroketon krystallisirt darauf in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 120—121°.

0.1344 g Substanz lieferten bei einem Barometerstande von 742 mm und einer Temperatur von 17° 9 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4HS\begin{cases}CH_3\\NO_2\\COCH_3\end{cases}$
N	7.59	7.57 pCt.

Am Schlusse möchte ich noch auf Folgendes hinweisen:

Das aus dem reinen β-Thiotolen dargestellte Keton unterscheidet sich durch die Fähigkeit zu krystallisiren und durch seinen höheren Siedepunkt von dem aus Theerthiotolen gewonnenen. Die Phenylhydrazin- und Hydroxylaminderivate des β-βMethylacetothiënons schmelzen höher als die entsprechenden Derivate des acetylirten Theerthiotens, während des letzteren Nitroproduct höher schmilzt als das des β-β-Methylacetothiënons.

Diese Verschiedenheiten haben darin ihren Grund, dass β-β-Methylacetothiënon einheitlich ist, während das aus Theerthiotolen dargestellte Keton ein Gemisch zweier Isomeren ist.

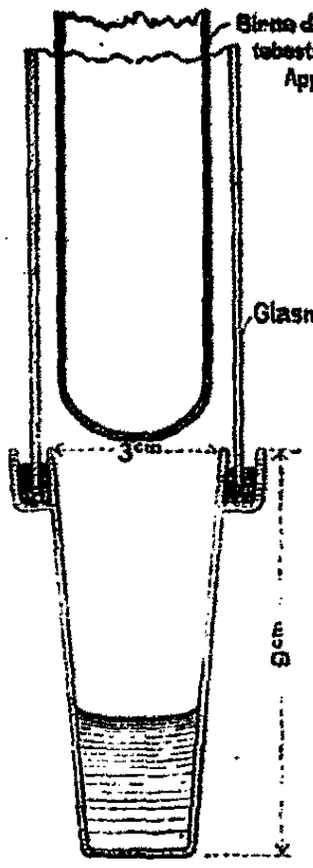
Göttingen, Universitätslaboratorium.

390. Victor Meyer: Notiz über Dampfdichtebestimmung.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Die von mir beschriebenen gläsernen Dampfmäntel, welche zur Erhitzung der Gefässe bei Dampfdichtebestimmungen dienen, werden, sobald es sich um Temperaturen über 300° handelt (Anthracen-, Anthrachinon-, Schwefel-, Schwefelphosphor- u. s. w. Dampf) meist durch entsprechende Mäntel aus Eisen ersetzt, während sie für niedrige Temperaturen (vom Siedepunkt des Wassers bis zu dem des Diphenyl-

amins) wegen des Vorzugs der Durchsichtigkeit, in der ursprünglich angegebenen Form benutzt werden. Bei ein er Versuchsreihe, in welcher täglich eine grössere Anzahl von Dampfdichtebestimmungen in Naphtalin- (217°) und Thymol- (230°) Dampf ausgeführt werden musste, machte sich der Uebelstand geltend, dass die Kugeln der Glasmäntel, durch die häufige Erhitzung und Abkühlung empfindlich gemacht, wiederholt sprangen, und dies gab Veranlassung, eine kleine Vorrichtung zu construiren, welche sich so gut bewährt hat, dass sie auch in anderen Fällen an Stelle der ursprünglichen Glasmäntel angewandt zu werden verdient. Die Heizflüssigkeit kommt in einen kleinen, gusseisernen Tiegel, dessen Rand eine solche Gestalt erhalten hat, dass man in denselben, unter Dichtung mit Quecksilber, bequem ein gläsernes Rohr einstellen kann. Solche Dampfmäntel springen fast nie, oder wenn es geschähe, so könnte der obere gläserne Cylinder ohne Weiteres durch einen neuen ersetzt werden, ohne dass die, nicht ganz leichte Operation des Blasens einer grossen Glaskugel ausgeführt werden müsste. Die beistehende Zeichnung ist geeignet, die Vorrichtung zu erläutern. Die Tiegel können durch Hrn. Mechanikus Apel, hierselbst, bezogen werden.



Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

391. H. Klinger: Ueber das Isobenzil und die Einwirkung des Sonnenlichts auf einige organische Substanzen.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Isobenzil.

Bereits in einer früheren Mittheilung über das Isobenzil[1]), jenen mit Benzil isomeren, aus Benzoylchlorid mittelst Natriumamalgam dargestellten Körper, erwähnte ich dessen eigenthümliches Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Von diesem wird das aus Alkohol kry-

[1]) Diese Berichte XVI, 994.

stallisirte Isobenzil sehr leicht aufgenommen, scheidet sich jedoch nach kurzer Zeit plötzlich in glänzenden, weissen Blättchen wieder ab. Etwas ganz ähnliches habe ich seitdem bei ätherischen Lösungen beobachtet. Ueberlässt man diese in verschlossenen Gefässen einige Tage sich selbst, so bilden sich grosse, tafelförmige Krystalle, die besonders unter der Flüssigkeit sehr klar und glänzend erscheinen. Sie bestehen aus Isobenzil; Hr. Dr. Hintze war so freundlich, sie zu messen, und theilte mir darüber Folgendes mit[1]).

»Krystallsystem: monosymmetrisch;

$$a : b : c = 0.96083 : 1 : 0.82579;$$

$\beta = 79^0\,59'\,40''$; Flächen: $c = 0P$; $p = \infty P$; $o = +P$; Normalenwinkel: $p:p = 86^0 50'$; $c:p = 82^0 45'$; $c:o = 54^0 4$; $o:o = 68^0\,15'$; ausgezeichnet spaltbar nach dem Orthopinakoïd, das aber als Krystallfläche nicht beobachtet wurde.«

Durch alkoholisches Kali wird Isobenzil in derselben Weise angegriffen wie Benzil selbst, nur tritt bei ihm die violette Farbe der Lösung viel leichter, intensiver und andauernder auf. Die durch einen Ueberschuss an Alkali schliesslich entfärbte, von Alkohol befreite und mit Kohlensäure gesättigte Lösung gab an Aether eine höchst geringe Menge öliger Substanz ab, die nicht weiter untersucht werden konnte; auf Zusatz von Schwefelsäure schied sich ein Gemisch von Benzilsäure und Benzoësäure aus, welches an ersterer, wie der Schmelzpunkt 147° zeigte, schon sehr reich war. Da ich aus 1 g Isobenzil 1.02 g Säure erhalten habe, muss die Umsetzung fast ausschliesslich nach der Gleichung:

$$n(C_6H_5COCOC_6H_5) + nH_2O = n(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$$

verlaufen sein, nach welcher 1.08 g hätten entstehen sollen.

Die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Isobenzil verläuft ganz analog der schon früher beschriebenen von Brom; wie das Isobenzil durch dieses in gewöhnliches Benzil und in Benzoylbromid übergeführt wird:

$$2C_{14}H_{10}O_2 + Br_2 = 2C_6H_5COBr + C_6H_5COCOC_6H_5,$$

so zerfällt es unter dem Einflusse concentrirter Salpetersäure, in der es sich leicht, unter schwacher Entwicklung rother Dämpfe auflöst, zu Benzil und Benzoësäure resp. Nitroderivaten desselben. Zwar habe ich die Reaction quantitativ nicht verfolgt; trotzdem glaube ich annehmen zu dürfen, dass auch in diesem Falle Benzoësäure und Benzil zu fast gleichen Theilen gebildet werden.

Auf die bisher über Eigenschaften und Verhalten des Isobenzils gemachten Angaben muss ich mich für jetzt leider beschränken, da durch

---

[1]) Ausführlicheres Zeitschr. f. Kryst. 1884, IX, 556.

einen Unglücksfall mein ganzer Vorrath an Isobenzil verloren ging und neuere Versuche, es nach der früher mitgetheilten Methode darzustellen, aus mir noch unbekanntem Grunde nur höchst unbefriedigende Ausbeuten ergaben. In Folge dessen suchte ich das Isobenzil auf bequemere Weise, direct aus Benzil oder Benzoïn zu erhalten, und weil Eintragen von Isobenzil in den Schmelzfluss oder in alkoholische Lösungen von Benzil, Oxydation von Benzoïn mit kalter Salpetersäure oder mit Salpeteräther nicht zu den gewünschten Resultaten führten, so setzte ich schliesslich meine Hoffnung auf die oben beschriebene Eigenschaft des Isobenzils, sich aus ätherischen Lösungen, auch wenn der Aether nicht verdunsten kann, wieder abzuscheiden; vielleicht wurde hierbei auch das Benzil zur Polymerisation veranlasst.

Benzilbenzoïn. — Einwirkung des Sonnenlichts auf Benzil [1]).

Nach den ersten in dieser Richtung unternommenen Versuchen schien sich meine Erwartung in der That zu erfüllen. — Zwei Röhren wurden gleichzeitig mit ätherischer Benzillösung (1 : 12) beschickt; in die eine kam ausserdem eine geringe Menge einer ätherischen Lösung von Isobenzil; dann wurden beide geschlossen und sich selbst überlassen. Nach Verlauf einiger Tage setzten sich in der mit Isobenzil inficirten Röhre kleine Krystallkreuze ab, die sich schnell vermehrten und zu Rosetten verwandelten; in der anderen Röhre dagegen war eine Veränderung nicht wahrzunehmen. Da die Ausscheidung viel zu bedeutend wurde, um nur vom Isobenzil herrühren zu können, schien also die Polymerisation des Benzils wirklich stattzufinden. Indessen zeigten sich zu meinem grossen Erstaunen auch in der zweiten Röhre kurze Zeit später die nämlichen Krystallisationserscheinungen: zuerst winzige, mit blossem Auge kaum erkennbare, durchsichtige Nadeln, fast immer zu rechtwinkligen Kreuzen vereinigt; dann die Krystallrosetten, von denen nach und nach die Wandungen der Röhre wie übersät waren.

Diese Ausscheidungen bestanden jedoch nicht aus Isobenzil; das stellte sich sofort, schon bei oberflächlicher Untersuchung, heraus. Hier lag eine neue Substanz vor, die ganz andere Eigenschaften, aber — wie ich aus den ersten Analysen schliessen durfte — dieselbe Zusammensetzung wie Isobenzil besass. Auffällig im Verhalten dieser Verbindung war besonders die Leichtigkeit, mit der aus ihr gewöhnliches Benzil entstand, und ich sprach deshalb in der ersten der oben

[1]) Kurze Mittheilungen hierüber finden sich in den Sitzungsberichten der niederrhein. Gesellsch. für Natur- und Heilkunde, Bonn 1883, 224; 1885, 225.

citirten vorläufigen Mittheilungen die Meinung aus, es handele sich um ein neues isomeres Benzil, welches sich zu dem alten wie rother Phosphor zu gelbem, wie ein Calorür zu einem Calorid zu verhalten scheine [1]).

Um die neue Substanz in grösserer Menge zu gewinnen, überliess ich wiederum ätherische Benzillösungen, mit und ohne Zusatz von Isobenzil, der vermeintlichen Polymerisation. Aber nicht immer stellte sich dieselbe ein. Da der zum Lösen gebrauchte Aether stets der nämliche, von Alkohol und Aldehyd, wenn auch nicht von Wasser sorgfältig befreite war, schien dies am Benzil selbst zu liegen; vielleicht enthielt dasselbe unter Umständen schon die neue Substanz; vor allem konnte die Temperatur, bei welcher das Benzil sich aus dem Benzoïn gebildet hatte, hierauf von Einfluss sein. Auf die Einzelheiten der vielen, zeitraubenden Versuche, die ich, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Pitschke, zur Beantwortung dieser Fragen anstellte, will ich hier nicht näher eingehen; sie ergaben jedenfalls als Resultat, dass die Art der Bereitung von Benzil ohne Einfluss auf sein oben beschriebenes Verhalten ist.

Den wirklichen Grund jener Veränderung des Benzils aufzufinden, gelang mir erst nach längerer Zeit, da zufälliger Weise die Röhren mit Benzillösung in einem fast nach Norden gelegenen Zimmer aufgestellt waren und nur die an den Fenstern stehenden in den Morgenstunden directes Sonnenlicht erhalten konnten, dessen Einfluss deshalb anfangs gar nicht in Betracht gezogen wurde. In der That aber bewirkt es eine partielle Reduction des in wasserhaltigem Aether gelösten Benzils; die in Folge derselben sich abscheidende Verbindung besitzt die Formel

$$C_{42}H_{32}O_6 = 2\,C_6H_5COCOC_6H_5,\ C_6H_5CH(OH)COC_6H_5$$

und soll Benzilbenzoïn genannt werden.

Es ist gleichgültig, ob verdünnte Lösungen von Benzil insolirt werden oder völlig gesättigte, in denen sich noch eine grosse Menge ungelösten Benzils befindet; auch das Letztere löst sich nach und nach auf und setzt sich dann, in die neue Verbindung verwandelt, wieder ab. In jedem Fall beginnt die Krystallisation des Benzilbenzoïns bei kräftiger Sonnenwirkung schon nach 4—6 Stunden; etwas später zeigen sich die Krystallrosetten, an welche sich allmählich neue kleinere in Form eines Schweifes anfügen; nach 3—4 Tagen bietet die Röhre, wenn sie ruhig und etwas geneigt gestanden hat, ein eigenthümliches Bild: in der gelbgrünen Lösung Dutzende weisser Krystallkometen, deren Schweife alle nach abwärts gerichtet sind. Noch später überziehen sich die Röhrenwandungen mit einer dichten,

[1]) Vergl. Ann. Chem. Phys. 48, 334; Handwörterb. d. Chem. von Liebig Kopp etc. IX, 446.

weissen Kruste, die aus mikroskopischen, plattstahlförmigen Krystallen besteht; nur die Stellen, an denen sich die Klammern befinden, bleiben von derselben fast ganz frei.

Wenn das directe Sonnenlicht fehlte, so vermehrte sich die Ausscheidung nicht oder trat gar nicht ein. Obgleich nun schon hieraus hervorging, dass es sich thatsächlich um dessen Wirkung handelte, hielt ich es doch für nicht überflüssig, dies auch noch durch einen besonderen Versuch darzuthun.

Eine Lösung von 16 g Benzil in 200 ccm Aether wurde auf 2 Röhren vertheilt; die eine davon blieb im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslichte stehen, während ich die andere dem directen Sonnenlichte aussetzte. In Letzterer erschien bereits nach 4stündiger Insolation das Benzilbenzoïn; die Erstere war auch nach 4wöchentlichem Stehen völlig unverändert geblieben; als ich sie nun belichtete, trat auch in ihr nach ca. 4 Stunden die erste Krystallisation ein.

Auch durch monatelang fortgesetzte Insolation habe ich nicht mehr wie 46 pCt. des Benzils in Benzilbenzoïn überführen können. Die Lösungen färben sich schliesslich bräunlich gelb; sie enthalten beträchtliche Mengen von Aldehyd und geben an Kalilauge etwas Benzoësäure und Benzilsäure ab.

Das mit Aether gewaschene Benzilbenzoïn wird zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Es besteht aus einem glanzlosen, weissen Krystallpulver, welches im durchscheinenden Lichte grünlichgelb aussieht; grössere Krystalle zeigen eine ähnliche, aber schwächere Farbe wie Benzil.

Es lieferten:

I. 0.2540 Sbstz 0.7416 CO_2 (0.2023 C) 0.1186 H_2O (0.0132 H).

II. 0.1740 » 0.5082 CO_2 (0.1386 C) 0.0806 H_2O (0.00898 H).

	Berechnet für $2\,C_{14}H_{10}O_2$, $C_{14}H_{12}O_2$	Gefunden I.	II.
C	79.74	79.63	79.68 pCt.
H	5.08	5.20	5.16 »

Benzilbenzoïn habe ich diese Verbindung genannt, weil sie sich ganz ungemein leicht in Benzil und Benzoïn spaltet. So während des Schmelzens, welches bei 134—135° stattfindet. Die geschmolzene Masse sieht gelb aus; nach dem Erstarren beginnt sie, nochmals erhitzt, schon bei 95°, dem Schmelzpunkte des Benzils, sich zu verflüssigen; durch fractionirte Krystallisation aus Aether lässt sie sich leicht in Benzil und Benzoïn trennen. Um zu constatiren, dass während des Schmelzens weder eine Zunahme noch eine Abnahme des Gewichtes stattfindet, erhitzte ich einmal 0.251 g Benzilbenzoïn in trockenem Wasserstoff, ein anderes Mal 1.9775 g in trockener Kohlensäure einige Minuten auf 140°; in beiden Fällen blieb das Gewicht constant.

Die nämliche Spaltung beobachtet man bei Versuchen, das Benzilbenzoïn zu lösen. Zwar lassen es Wasser, concentrirte Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure auch bei ihren Siedetemperaturen ganz unverändert, und die gewöhnlicheren organischen Lösungsmittel nehmen es in der Kälte nicht auf; beim Kochen mit den Letzteren jedoch wird es mehr oder weniger schnell gelöst und hierbei, wie schon aus der gelben Farbe der Flüssigkeiten hervorgeht, in seine Bestandtheile zerlegt. Besonders schnell wirken Benzol und Alkohol; Aether und Chloroform scheinen sehr geringe Mengen Benzilbenzoïn, wenn das Erwärmen nicht längere Zeit fortgesetzt wird, unverändert aufzunehmen.

Einwirkung wässeriger Alkalien auf Benzilbenzoïn, Benzil und Benzoïn; Darstellungsmethode für Benzilsäure.

Wenn Benzilbenzoïn mit verdünnter wässeriger Kali- oder Natronlauge erhitzt wird, so schmilzt es, sobald die Flüssigkeit ins Sieden geräth, zu gelben Oeltropfen und gleichzeitig färbt sich die Lösung violettroth. Beim Umschütteln zeigt sich diese Färbung besonders intensiv; sie wird schwächer, sobald wenig Luft zu der Flüssigkeit treten kann und verschwindet während des Erkaltens. Ich habe diese Umsetzung in folgender Weise quantitativ verfolgt.

2 g Benzilbenzoïn wurden mit 50 ccm Wasser und 2 g Kalihydrat am Rückflusskühler bis zum Sieden der Flüssigkeit erhitzt. Hierbei traten die soeben beschriebenen Erscheinungen ein. Nach Verlauf einer Stunde liess ich erkalten und filtrirte dann die aus den erstarrten gelben Oeltropfen und weissen Krystallen bestehende Masse ab. Sie wog lufttrocken 1.85 g und liess sich, durch fractionirte Krystallisation aus Aether oder Alkohol, leicht in Benzil und Benzoïn zerlegen. In der alkalischen Flüssigkeit befand sich eine geringe Menge nach Benzaldehyd riechenden, durch Aether extrahirbaren Oels; ferner Benzilsäure und etwas Benzoësäure; das Gemisch dieser Säuren schmolz bei 145°; es enthielt demnach nur sehr wenig der zuletzt genannten Substanz.

Derselbe Versuch wurde nun im Wasserstoffstrome wiederholt, im Wesentlichen mit demselben Erfolge; ich erhielt 1.55 g Benzil und Benzoïn und 0.34 g Benzil- und Benzoësäure. Nur in einer Hinsicht verlief die Reaction anders: Wenn die Luft sorgfältig ausgeschlossen war, so trat die violette Färbung der Flüssigkeit nicht oder nur in sehr geringem Grade auf.

Also auch unter diesen Bedingungen spaltet sich Benzilbenzoïn in derselben Weise, wie unter dem Einflusse erhöhter Temperatur und von Lösungsmitteln. Das Benzil wird weiterhin in Benzoësäure und

Benzilsäure übergeführt; hierbei entsteht intermediär die Verbindung, welche die Violettfärbung bedingt. In Hinblick auf die sogenannte »Benzilreaction« erschien mir diese Erklärung als eine den Thatsachen völlig genügende.

Versuche jedoch, die über das Verhalten vom Benzil und Benzoïn gegen wässrige Alkalien angestellt wurden, zeigten bald, dass nur mit Benzoïn diese Violettfärbung erzeugt werden kann, und zwar blos dann, wenn gleichzeitig Sauerstoff und Alkali auf dasselbe einwirken. Es wird hierbei in Benzil verwandelt und dieses wiederum, gleichgültig ob Sauerstoff anwesend ist oder nicht, löst sich nach und nach, fast ausschliesslich unter Bildung von Benzilsäure, aber ohne dass eine Violettfärbung zu beobachten wäre, in dem Alkali auf. Im Folgenden beschreibe ich einige dieser Versuche etwas ausführlicher.

10.75 g Benzoïn wurden mit 10.75 g Kalihydrat und 150 ccm Wasser im Wasserstoffstrom 6—7 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Violettfärbung zeigte sich nur, wenn man etwas Luft in den Apparat treten liess und geht auch dann sehr schnell vorüber. Nach Ablauf der angegebenen Zeit fanden sich 10.50 g Benzoïn unverändert vor; die alkalische Flüssigkeit roch stark nach Benzaldehyd und enthielt ausser diesem und etwas Benzhydrol (s. u.) 0.35 g Benzil- und Benzoësäure.

10 g Benzoïn, 10 g Kalihydrat und 200 ccm Wasser wurden im Sauerstoffstrome erhitzt. Die Lösung färbt sich tiefviolett; nach 2—3 Stunden war das Benzoïn in Benzil verwandelt; nun verschwindet die Färbung, und nach Ablauf nochmals derselben Zeit ist alles gelöst. Die Benzilsäure, welche aus der mit Aether behandelten Lösung abgeschieden wurde, schmolz bei 148—149° und wog nach 48stündigem Trocknen über Schwefelsäure 8.4 g; den Filtraten von dieser Säure wurden durch Aether noch 1.2 g einer mit Benzoësäure verunreinigten Benzilsäure entzogen.

Bei Anwendung von Benzil ist es gleichgültig, ob man im Sauerstoff- oder Wasserstoffstrome arbeitet; bei Anwendung gleicher Theile Benzil und Kali- oder Natronhydrat und der zwanzigfachen Menge Wasser ist nach 5—6 Stunden alles in Lösung gegangen; die Lösungen geben an Aether stets Benzhydrol ab, welches offenbar von einer Zersetzung der Benzilsäure herrührt; die Letztere zeigt, ohne umkrystallisirt worden zu sein, den Schmelzpunkt 148—149°; aus 10 g Benzil habe ich gewöhnlich 9—9.5 g Benzilsäure gewonnen.

Zur Darstellung von Benzilsäure erwies sich als zweckmässig, 15 g Benzoïn, 20 g Kalihydrat und 250—300 ccm Wasser im Luftstrome zu erhitzen. Nach ca. 5 Stunden ist alles in Lösung gegangen; dieselbe wird nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und nun, wenn man die Benzilsäure völlig frei von Benzoësäure haben will, mit Kalihydrat versetzt. Hierbei scheidet sich benzilsaures

Kalium in perlmutterglänzenden Blättchen ab; es wird abgesaugt, mit Kalilauge gewaschen und dann durch Schwefelsäure zersetzt.

Gelegentlich einer Arbeit über die Einwirkung von Salpetersäure, von Schwefelsäure und anderen wasserentziehenden Mitteln auf Benzilsäure, mit welcher Hr. Dr. Maassen und ich schon seit längerer Zeit beschäftigt sind, haben wir uns nach dieser Vorschrift mit leichter Mühe grosse Mengen Benzilsäure darstellen können. —

Nach diesen Versuchen ergab sich die Möglichkeit, die Spaltungsproducte des Benzilbenzoïns quantitativ von einander zu trennen, was sich durch Lösungsmittel nur höchst unvollkommen erreichen liess. Zu diesem Zwecke erhitzte ich 2.75 g Benzilbenzoïn 5 g Kalihydrat und 100 cc Wasser im Wasserstoffstrome solange am Rückflusskühler, bis die gelben Tropfen des Benzils völlig verschwunden waren. Das nach dem Erkalten abfiltrirte Benzoïn wog 0.75 g; aus den alkalischen Lösungen wurden 1.75 g bei 149—150° schmelzende Benzilsäure gewonnen; die Umsetzung war also in der That nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5CO\,CO\,C_6H_5,\ C_6H_5CH(OH)CO\,C_6H_5 + 2\,H_2O = C_6H_5CH(OH)CO\,C_6H_5 + 2\,(C_6H_5)_2C(OH)CO_2H$$

verlaufen.

Einwirkung des Sonnenlichts auf Phenanthrenchinon [1]).

Nachdem die reducirende Wirkung des Sonnenlichts auf das Benzil erkannt war, lag es nahe, auch andere Ketone und Chinone in ähnlicher Weise zu untersuchen. Ich habe mich zuerst mit dem Phenanthrenchinon, der so oft mit Benzil verglichenen Verbindung, beschäftigt. Dieses Diketon wird in ätherischer Lösung durch intensives Sonnenlicht ganz überraschend schnell, fast momentan verändert. Exponirt man eine ätherische Phenanthrenchinonlösung im verschlossenen Reagenzrohr dem Lichte kräftiger Sommersonne, so entfärbt sie sich in wenigen Minuten. Oeffnet man dann das Rohr und schüttelt die Flüssigkeit um, so nimmt diese augenblicklich die gelbe Farbe wieder an, um sie bei erneuter Belichtung fast ebenso schnell wieder zu verlieren; ein Versuch, der sich mit der nämlichen Lösung fast beliebig oft wiederholen lässt. Die Vermuthung, auf die man hiernach sofort geführt wird: das Product der Sonnenwirkung sei Phenanthrenhydrochinon, fand sich durch folgende Versuche vollkommen bestätigt.

2 g Phenanthrenchinon wurden mit 100 ccm feuchtem Aether (s. o.) in einer starkwandigen Flasche übergossen und, nachdem

[1]) Auch diese Versuche sind bereits in den Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde 1885, 226 veröffentlicht worden.

letztere verschlossen worden war, insolirt. Schon nach wenigen Stunden war das Phenanthrenchinon vollständig verschwunden, die Lösung besass eine sehr schwache, gelbliche Farbe und zeigte eine gleichfalls schwache, blaue Fluorescenz. Als ich nun den Aether im Kohlensäurestrom abdestillirte, hinterblieb eine gelblich weisse, strahlig krystallinische Masse, die ich mit überschüssigem Eisessig erhitzte. Beim Erkalten der so gewonnenen Lösung schieden sich wohlausgebildete, schwach gelbliche Krystalle des Diacetylphenanthrenhydrochinons $C_{14}H_8(C_2H_3O_2)_2$ [Schmp. 200—202°] ab, welches bereits von Graebe[1]) beschrieben worden ist.

Das durch Insolation gewonnene Product zeigt auch alle übrigen von Graebe für Phenanthrenhydrochinon angegebenen Eigenschaften; seine alkoholische Lösung färbt sich an der Luft sehr schnell dunkel; nach kurzer Zeit setzen sich aus ihr Krystalle von Phenanthrenchinon, später, und besonders auf Zusatz von Wasser, solche von Phenanthrenchinhydron ab. Der Schmelzpunkt der letzteren Verbindung liegt übrigens bei 167—169°.

Gleichzeitig mit dem Hydrochinon entstehen beträchtliche Quantitäten von Acetaldehyd, so dass die Reduction des Chinons, ähnlich wie auch die des Benzils, unter Mitwirkung des Wassers stattzufinden scheint:

$$2C_{14}H_8O_2 + (C_2H_5)_2O + H_2O = 2C_{14}H_8(OH)_2 + 2CH_3CHO.$$

Enthält das Phenanthrenchinon Anthrachinon, so bleibt dieses bei der Insolation ungelöst.

Mit der Fortsetzung dieser Versuche bin ich noch beschäftigt, vor allem auch damit, den Einfluss der Lösungsmittel auf die Resultate der Belichtung festzustellen. Schon jetzt hat sich ergeben, dass derselbe ein sehr bedeutender ist. So werden z. B. Benzil und Phenanthrenchinon in alkoholischer Lösung in ganz anderer Weise verändert wie in ätherischer; in Benzol oder Eisessig gelöst, scheint Phenanthrenchinon äusserst widerstandsfähig gegen das Licht zu sein; eine geringe, zu diesen Lösungen gefügte Menge Aether genügt jedoch, um diesen Widerstand zu brechen.

Auch Benzoïn, Nitrokörper, verschiedene Chinone, Fuchsin u. s. w. sind von mir in angegebener Richtung untersucht worden; besonders bei der zuerst genannten Substanz erfolgt die Veränderung sehr schnell und hoffe ich, darüber bald ausführlicher berichten zu können.

Noch sei erwähnt, dass die Insolation ätherischer Lösungen nicht immer ganz ungefährlich ist; mehrmals wurden mir bei derselben selbst starkwandige Gefässe mit grosser Heftigkeit total zertrümmert.

Bonn. Chemisches Institut.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 167, 146.

392. G. Bodländer und J. Traube: Ueber die Unterscheidung von Eiweisskörpern, Leim und Peptonen auf capillarimetrischem Wege.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Musculus[1]) hat wohl zuerst die Beobachtung gemacht, dass viele Körper bei ihrer Lösung in Wasser dessen Steighöhe ausserordentlich herabdrücken, andere dieselbe nur sehr wenig beeinflussen. Musculus theilte nach diesem Verhalten die Körper ein in »capillar active« und »inactive«. Nun zeigte an anderer Stelle[2]) der Eine von uns, dass diese Eintheilung im strengen Sinne nicht aufrecht zu erhalten ist, da beide Klassen von Körpern durch allmähliche Uebergangsglieder verknüpft sind. Während die meisten organisch-flüssigen Stoffe nach Musculus capillar-activ zu bezeichnen wären, würden die bei gewöhnlicher Temperatur festen, organischen Substanzen, wie auch die meisten anorganischen Stoffe inactiv genannt werden müssen. In der Mitte zwischen beiden Klassen stehen aber namentlich gewisse zähflüssige, organische Stoffe, wie beispielsweise Glycerin und Aethylenalkohol.

Wenn nun auch vom theoretischen Standpunkte aus jene Eintheilung von Musculus nicht aufrecht zu erhalten ist, so sind in der That doch die Unterschiede in den Steighöhenerniedrigungen seitens der meisten activen beziehungsweise inactiven Stoffe so aussorordentlich gross, dass es praktisch oft möglich sein wird, durch die Steighöhenerniedrigung in Lösungen, welche einen »activen« Stoff neben einer grösseren Anzahl »inactiver« Körper enthalten, jenen ersteren Stoff, auch wenn er nur in sehr geringer Menge in der Lösung enthalten ist, zu erkennen und quantitativ zu bestimmen.

Hierbei spricht namentlich der Umstand mit, dass eine grössere Quantität eines »inactiven« Stoffes in reinem Wasser gelöst die Steighöhe desselben merkbar beeinflusst, dagegen meist gar keinen Einfluss ausübt, wenn in dem Wasser ausserdem ein gewisses Quantum eines »activen« Stoffes enthalten ist[3]).

Musculus bemerkt nun an einer Stelle seiner Arbeit, dass Eiweiss zu den capillar inactiven Stoffen gehöre. Diese Bemerkung

---

[1]) Musculus, Chem. Centr. 1864, S. 922.

[2]) J. Traube, Journ. pr. Chem. N. F. 31, 177.

[3]) So zeigt beispielsweise der Wein höchst angenähert dieselbe Steighöhe wie sein Destillat, da es hier nur der Alkohol und die geringen Mengen organischer Ester und flüchtiger Säuren sind, welche die Steighöhe wesentlich herabdrücken. Die Estermenge lässt sich daher auf capillarimetrischem Wege recht genau bestimmen.

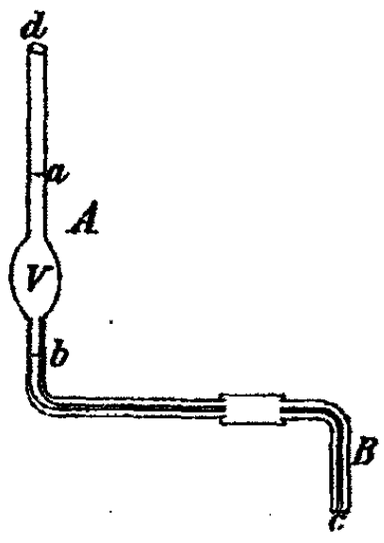
hat uns veranlasst, auf die Untersuchung der Eiweisskörper etwas näher einzugehen, da wir gelegentlich der Untersuchung von Liebig-schem Fleischextracte gefunden hatten, dass die darin enthaltenen Peptone eine erhebliche Verminderung der Steighöhe erzeugten.

Während reines Wasser in der von uns benutzten Capillarröhre bei 17° C. die Steighöhe 86.5 mm zeigte und eine wässrige Lösung von Liebig'schem Fleischextracte, welche durch Ammoniumsulfat entpeptonisirt[1]) war, bei einem Gehalte von 1—2 pCt. Fleischbasen und Salzen, sowie 15 pCt. Ammoniumsulfat die Steighöhe nur um 3 mm verminderte, brachte dieselbe Lösung vor dem Ausfällen mit Ammoniumsulfat bei einem Peptongehalt von nur 0.15 pCt. eine Erniedrigung von über 15 mm hervor.

Es erwies sich nun aber im weiteren Verlauf unserer Versuche die Steighöhenmethode für die Untersuchung der Eiweisslösungen als durchaus ungeeignet, einmal weil durch Coagulation zu leicht die Röhren unbrauchbar gemacht wurden, dann aber vor allem, weil bei diesen Lösungen zu schnell die Benetzung verloren ging, was ein beständiges Sinken der Steighöhe zur Folge hatte.

Nun hatte der eine von uns mittlerweile festgestellt, dass die Volumina der Tropfen, welche sich an den kleineren, horizontal gestellten, kreisförmigen Endflächen von Capillarröhren bilden, genau proportional sind den Steighöhen im capillaren Rohre[2]). Die darauf gegründete Tropfenmethode erwies sich als sehr geeignet für derartige Bestimmungen, da die hier zu erreichende Genauigkeit eine ausserordentlich grosse ist.

Die Methode der Beobachtung war sehr einfach. Durch 2 Marken *a* und *b* ist in der knieförmig gebogenen, unten capillaren und zu einer Kugel erweiterten Glasröhre *A* das Volumen *V* abgegrenzt. Mit dieser Röhre war durch Kautschuck verbunden die Capilarröhre *B*, an deren Endfläche *c* der Tropfen sich bildet. Der äussere Radius dieser Röhre beträgt sehr zweckmässig, wie bei unserem Apparate 3 mm. Die Seitenwände in der Nähe der Endfläche sind zu fetten. Die Flüssigkeit wird mittelst Pumpe emporgesaugt. Auch kann der Apparat bei *d* mit einem geeigneten Druckapparate verbunden



[1]) Siehe G. Bodländer, Ergänzungshefte zum Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege. 1886.

[2]) Der Beweis dieses Satzes wird in einer in den nächsten Heften des Journ. f. pract. Chem. von J. Traube erscheinenden Abhandlung geführt werden.

werden.[1]) Man beobachtet nun einfach die Tropfenzahlen der im Volumen V enthaltenen Flüssigkeit, welche im umgekehrten Verhältnisse stehen zu den Steighöhen im capillaren Rohre. Das Volumen V fasste bei unserem Apparate 4.1 ccm.

Um die Genauigkeit der Methode zu zeigen, veröffentlichen wir in Folgendem die in V bei 17° C. erhaltene Tropfenzahl Z für Wasser in 5 aufeinanderfolgenden Versuchen.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Wasser $Z =$	47¾	47½	47½	47¾	47½.

Der Maximalfehler beträgt demnach kaum ¼ Tropfen auf 50.

Es wurden nun zunächst auf das 4fache mit Wasser verdünnte und filtrirte Lösungen von Hühnereiweiss untersucht, welches aus verschiedenen alten und frischen Eiern entnommen war.

Wir fanden in jener Concentration bei einem älteren Ei die Tropfenzahl 51¾, bei 2 frischeren die Zahl 51 bezw. 50. Der Eiweissgehalt bei letzterer Lösung wurde bestimmt zu 1.95 pCt. Das Hühneralbumin kann daher mit Recht als »inactiv« bezeichnet werden, zumal dasselbe in 8facher Verdünnung — bei einem Gehalt von ca. 1 pCt. — kaum einen Tropfen mehr giebt als das Wasser.

Nicht viel anders dürften sich die Albumine aus dem Fleisch und aus der Milch verhalten.

Eine neutrale, geringe Mengen Natriumacetat enthaltende Milchalbuminlösung, welche 0.7 pCt. Albumin enthielt, zeigte die Tropfenzahl 63¾, während dieselbe Lösung nach der durch Kochen erfolgten Coagulation des Albumins die Tropfenzahl 63¼ ergab. Ebenso zeigte eine Serumalbuminlösung mit einem Gehalte von 1.83 pCt. Albumin vor und nach dem Auskochen des Albumins nur sehr geringe Unterschiede in der Tropfenzahl.

Eine zweite Lösung, welche 1 pCt. Albumin und ebenso viel Fleischextract nebst etwas Pepton gelöst enthält, ergab vor dem Auskochen des Albumins die Tropfenzahl 60, nach dem Ausfällen die Zahl 57.5. Es unterliegt hier keinem Zweifel, dass der durch das Albumin erzeugte Unterschied in Wahrheit noch geringer ist, da beim Auskochen des Albumins geringe Mengen von Fett und anderen Stoffen mitgerissen wurden, welche das Tropfengewicht erheblich vermindern.

Den Albuminen noch sehr ähnlich in Bezug auf die Capillaritätsconstante erwies sich das aus Erbsen hergestellte und wiederholt mit Wasser, Weingeist und Aether ausgewaschene Legumin.

Eine 1.4 procentige Lösung in ⅒ procentigem Natron zeigte 56¼ Tropfen, nach dem Ausfällen mit Essigsäure und Neutralisiren 51 Tropfen. Da diese Lösung aber vor dem Ausfällen nicht klar

---

[1]) siehe J. Traube, diese Berichte XIX, S. 874.

zu erhalten war, nachher diese trübenden Substanzen mit niedergerissen wurden, so ist es sehr wahrscheinlich, dass das reine Legumin eine noch geringere Erhöhung der Tropfenzahl des Wassers hervorbringt. Leider erwies sich bei unseren Versuchen die Schwierigkeit, mit welcher Lösungen von Proteïnen rein darzustellen sind, überaus störend, zumal die geringsten Mengen beigemengten Fetts, Peptons etc., zu den bedeutendsten Fehlern Veranlassung geben können. Dieser Umstand machte sich namentlich geltend bei dem Caseïn der Milch, dessen Lösung trotz gründlichsten Auswaschens nicht klar erhalten werden konnte. Eine solche 1.38 procentige alkalische Caseïnlösung ergab die beträchtliche Zahl von 70 Tropfen [1]); wahrscheinlich infolge noch beigemengten Fetts, denn es wäre sehr auffallend, wenn sich zwischen Legumin und Caseïn solche Unterschiede zeigten. Dasselbe ist zu sagen von einer 1.7 procentigen Conglutinlösung (aus Mandeln), deren Tropfenzahl 62, gewiss infolge von Spuren beigemengten Fetts, zu hoch gefunden sein dürfte.

Als Vertreter der Globuline wurde das Vitellin aus Eigelb dargestellt. Das Eigelb wurde erst gründlich mit Aether ausgeschüttelt, und sodann das Vitellin in 10 procentiger Chlornatriumlösung gelöst. Auch hier war die Lösung nicht absolut klar zu erhalten. Wir wollen es daher unbestimmt lassen, ob die $62^1/_2$ Tropfen, welche eine 1.72 procentige Vitellinlösung in 10 procentigem Chlornatrium [2]) lieferte, allein auf Kosten des Vitellins zu setzen sind.

Ein dem Albumin ganz analoges Verhalten zeigte der Leim.

Aus reiner Gelatine wurde durch 48 stündiges Behandeln mit kaltem Wasser das Leimpepton möglichst vollständig ausgezogen. Der zurückbleibende reine Leim ergab in 0.95 procentiger wässriger Lösung (bei $25-30^0$) die geringe Tropfenzahl von $52^1/_2$ Tropfen, in 1.7 procentiger Lösung 53 Tropfen, während eine $^1/_2$ procentige nicht entpeptonisirte Gelatinelösung 56 Tropfen ergab.

Wir gehen hiernach über zu den Lösungen der Peptone. Hier zeigt sich namentlich bei den Eiweisspeptonen eine so erhebliche Verminderung des Tropfenvolums, dass es auf diesem capillarimetrischen Wege leicht gelingt, die Peptone sehr angenähert quantitativ neben Albumin, vielleicht auch anderen Eiweisskörpern (Legumin) und Leim zu bestimmen.

Schon das Acidalbumin verhält sich den eigentlichen Peptonen analog und bewirkt in gelöstem Zustande eine erhebliche Verminderung der Capillaritätsconstante des Wassers. 0.082 pCt. aus Hühnereiweiss

[1]) Nach dem Ausfällen des Caseïns durch Essigsäure und Neutralisation zeigte jene Lösung $63^3/_4$ Tropfen.

[2]) Die 10 pCt. Chlornatrium beeinflussen in jener Lösung das Tropfengewicht nur sehr minimal.

hergestellten Acidalbumins gaben 59½ Tropfen, dieselbe Lösung nach dem Ausfällen 53¼, während eine 1.73 procentige, schwach salzsaure Lösung aus Fleischalbumin hergestellten Acidalbumins 68¾ Tropfen lieferte. Dieselbe Lösung wurde verdünnt; es gaben

1	pCt.	Syntonin	65 Tropfen
½	»	»	62 »
0.05	»	»	50.5 »

Von den eigentlichen Eiweisspeptonen wurden untersucht die aus dem Albumin bzw. Fibrin des Fleisches durch Behandlung mit Pepsin gewonnenen Peptone, welche zerlegt wurden nach der von dem einen von uns[1]) anderen Orts veröffentlichten Methode in Pepton I und II (Propepton und Mesopepton) durch Fällung der Lösungen nach einander mit Natrium- und Ammoniumsulfat. Ganz ebenso wurden aus der durch mehrstündiges Kochen peptonisirten Gelatine die entsprechenden Leimpeptone hergestellt.

In Folgendem veröffentlichen wir die erhaltenen Werthe. I und II bezeichnen die entsprechenden durch Na_2SO_4 bzw. $(NH_4)_2SO_4$ gefällten Peptone.

Procente der wässrigen Lösung an Pepton	Pepton aus Albumin		aus Fibrin		aus Gelatine	
	I	II	I	II	I	II
	Tropfenzahl		Tropfenzahl		Tropfenzahl	
0.01	48¾	—	51¼	—	—	—
0.02	53	—	—	51¾	—	48¼
0.05	58¾	51½	—	—	—	—
0.1	59½	52½	57½	56	—	50
0.2	61½	54½	58¼	58	—	51
0.5	64¼	58	61	60	52.5	53¼
0.9	—	60½	—	—	—	—
1	67½	—	63¼	61¼	57	56
2	—	—	69¼	63	62	60¼
3	—	—	—	64¼	—	—
4	—	—	—	—	70	—
4.65[1])	—	—	—	66	—	—

Der Verlauf der Curven ist, wie man sieht, anfangs sehr steil, wie bei den wässrigen Lösungen der meisten anderen organischen Flüssigkeiten. Von theoretischem Interesse ist der Umstand, dass, von einer gewissen mittleren Concentration ab, die meisten Curven nahezu geradlinig verlaufen.

---

[1]) Siehe G. Bodländer, Zur Analyse der Peptone; Ergänzungshefte zum Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege 1886.

Man sieht ferner aus der Tabelle, dass die Lösungen der Leimpeptone in den geringeren Concentrationen erheblich niedrigere Werthe zeigen, als die Lösungen der Eiweisspeptone, ein Umstand, der für die Unterscheidung beider Körperklassen vielleicht von Bedeutung werden kann.

Wie ferner aus der Tabelle ersichtlich, bringen $^2/_{100}$ pCt. der Eiweisspeptone eine stärkere Erhöhung der Tropfenzahl hervor, als 2 pCt. Albumin. Es wird daher leicht möglich sein, beispielsweise im Harne recht genau auch bei Gegenwart von Albumin auf Pepton und zwar annähernd quantitativ zu prüfen, zumal der peptonfreie Harn nahezu die Capillaritätsconstante des Wassers zeigt. Wir sind momentan beschäftigt, normale und pathologische Harne auf ihr Verhalten im Tropfenapparate hin zu untersuchen, und werden seiner Zeit hierüber berichten.

Hannover. Analytisch-chemisches Laboratorium.

---

393. H. Griepentrog: Ueber eine neue Synthese des Triphenylmethans.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 2. Juli.)

Während durch die Untersuchungen Baeyer's [1]) nachgewiesen ist, dass bei Einwirkung der Aldehyde der Fettreihe auf aromatische Kohlenwasserstoffe in Gegenwart wasserentziehender Mittel das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe durch zwei einwerthige aromatische Reste ersetzt werden kann, liegen über die Wechselwirkung aromatischer Aldehyde, speciell des Benzaldehyds mit aromatischen Kohlenwasserstoffen noch keine Beobachtungen vor.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Doebner führte ich Versuche über die Wirkung des Benzaldehyds auf Toluol bei Gegenwart von Chlorzink aus, um festzustellen, ob eine theilweise Condensation des Benzaldehyds mit der Methylgruppe des Toluols stattfinde; in diesem Falle konnte die Bildung von Stilben, $C_6H_5CH = CHC_6H_5$, erwartet werden. Es zeigte sich indess, dass vorwiegend nur Wasserstoffatome des Benzolkerns im Toluol eliminirt werden, indem Kohlenwasser-

[1]) A. Baeyer, Diese Berichte VII, 1180.

stoffe der Triphenylmethanreihe entstehen. Die Versuche wurden demnach auf Benzol selbst ausgedehnt und die Bildung von Triphenylmethan in nicht unerheblicher Menge beobachtet, welche im Sinne der Gleichung erfolgt:

$$C_6H_5CHO + 2C_6H_6 = H_2O + C_6H_5CH(C_6H_5)_2.$$

Folgende Verhältnisse erwiesen sich als geeignet: 80 g Benzaldehyd, 114 g Benzol und 80 g Chlorzink werden in zugeschmolzenen Röhren 6—8 Stunden auf eine Temperatur von 250—270° erhitzt. Das dunkel gefärbte Product wird mit heissem Wasser vom Chlorzink befreit und mit Aether aufgenommen. Zur Entfernung des Benzaldehyds und geringer Mengen von Benzoësäure wird die ätherische Lösung zunächst mit Natriumbisulfitlösung, sodann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgeschüttelt, hierauf der Destillation unterworfen. Gegen 360° C. destillirt ein öliger, bald gelb bis dunkelbraun werdender Körper über, von welchem der zuerst übergehende Theil bald erstarrt. Der feste Körper wurde durch Abpressen von dem flüssig bleibenden Theil getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt. Es krystallisirte in glänzend weissen Krystallblättchen ein Kohlenwasserstoff aus, der sich durch den Schmelzpunkt von 92° und durch die Analyse als Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$, zu erkennen gab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{19}H_{16}$
C	93.35	93.19	93.44 pCt.
H	6.69	6.67	6.56 »

Aus 80 g Benzaldehyd wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren 10 g Triphenylmethan erhalten neben 15 g des flüssigen Kohlenwasserstoffs. Der letztere enthält noch etwas Triphenylmethan gelöst. Mit der Identificirung dieses flüssigen Kohlenwasserstoffs bin ich beschäftigt.

In ähnlicher Weise verläuft die Reaction zwischen Benzaldehyd und Toluol. Aus 90 g Benzaldehyd, 150 g Toluol und 90 g Chlorzink wurden 80 g eines bei 360—400° siedenden öligen Kohlenwasserstoffs erhalten, dessen Analyse einem Ditolylphenylmethan, $C_6H_5CH(C_7H_7)_2$, entspricht, welcher indess offenbar ein Gemenge mehrerer isomerer Kohlenwasserstoffe darstellt, deren Isolirung mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Ich möchte mir die Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe vorbehalten.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 9, S. 1371, Z. 4 und 16 v. u. lies: »Böckmann« statt »Beckmann«.

» » » 10, » 1475, » 3 v. u. lies: »dem soeben« statt »demselben«.

» » » 10, » 1477, »18 v. u. lies: »R.C(:NOH)(.NH_2),CCl_3.COH« statt »RC(:NOH)(.NH_2),$CHCl_3$«.

» » » 10, » 1498, » 7 v. o. lies: »bildet dieses Salz ein weisses, bei 150° schmelzendes Krystallpulver« statt »bildet dieses ein weisses Salz, bei 150° schmelzendes Krystallpulver«.

» » » 10, » 1493, » 6 v. u. ist folgende Analyse vergessen worden:

	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_5$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	144	54.96	55.13	—
H	10	3.82	4.07	—
N	28	10.69	—	10.51
O	80	30.53	—	—
	262	100.00		

Nächste Sitzung: Montag, 12. Juli 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. Juli 1886.

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

Der Vorsitzende begrüsst die in der Sitzung anwesenden auswärtigen Mitglieder:

Hrn. Dr. Ch. A. Doremus aus New-York und
Hrn. Dr. P. Friedländer aus München.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest darauf das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 27. Juni 1886.

Zu *ausserordentlichen* Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Marcotte, André, Paris;
Lojander, Hugo, Strassburg i./E.;
Stich, Erhard,
Niederländer, Thaddäus,
Srpek, Ottokar,
Häusler, Georg,
Mayr, Ludwig,
Fleischmann, Friedrich,
Roch, Friedr.,
Reitz, Julius,
Morgenstern, F.,
Dressel, Oskar,
} München, techn. Hochschule;
Werner, Alfred, Karlsruhe;
Neubert, A., Berlin;
Bopp, Hermann,
Brunn, Otto,
Cosack, Felix,
Mann, Christian,
Stood, August,
Waldbauer, Jul.,
} Freiburg i./Br., Fabrik chemischer Producte;

Schmid, Dr. Hans, Thalweil,
Zürrer, Dr. Robert, Hausen a. Albis, } Ctn. Zürich;
Schmidt, Franz, Aachen;
Schmidt, Rudolf,
Jaehn, Arwed,
Niewerth, Gustav,
Rüdiger, Hugo,
Köppler, Fritz, } Leipzig, Univers.-Laborat.;
Fogh, Johan,
Bunge, Gustav,
Altschul, Julius,
Niclubowicz, Stan. v., } Dresden, chem. Inst. d. Polyt.;
Nakasawa, Iwata, Berlin;
Bowman, Walker, Charlottenburg;
Thoms, Dr. Hermann, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Latham, M. D. Peter Wallwork, Professor, Cambridge (England) (durch S. Ruhemann und F. Tiemann);
Richards, Jos. W., 1802 Catherine Street, Philadelphia, Pa. U. S. A. (durch W. H. Greene und F. Tiemann);
Berns, Wilhelm, 2 Schlossweiher,
Nefgen, Aug., 51 Maxstrasse } Bonn a./Rh. (durch A. Kekulé und R. Anschütz);
Fassbender, Heinrich, Apotheker, Freiburg i./B. (durch E. Baumann und F. Mylius);
Bonna, Dr. August, Genf (Florissant) (durch S. Levy und C. Graebe);
Breyer, Theodor, P. O. Box 217, Jersey City, N. J. (durch O. H. Krause und J. Biedermann);
Field, Walter D., The Fred'k Crane Chemical Co., Short Hills, New Jersey, U. S. A. (durch W. A. Noyes und William E. Moses);
Schleicher, Dr. E., Jüdenstr. 22,
Turner, Dr. W., Geiststrasse 3, } Göttingen (dch. V. Meyer und L. Gattermann);
Eigel, Georg, Apotheker, Kl. Hamburgerstr. 20 I, Berlin N. (durch W. Will und H. Leymann);
Rattner, Carl,
Lebedinzeff, Arsenius,
Petander, Hermann,
Kleber, Clemens,
Teisler, Emil, } Liebigstr. 18, Leipzig (durch E. Beckmann und V. Wachter);

Steude, Moritz, stud. chem., Hauptstr. 95, Heidelberg (durch A. Bernthsen und H. Schweitzer);
Sembritzki, Ferdinand, stud. phil., Georgenstrasse 35, Berlin NW. (durch P. Krüger und F. Tiemann);
Gimbel, Adolf, Invalidenstr. 91 III, Berlin NW. (durch C. Liebermann und St. von Kostanecki);
Hornung, Dr. F., Kastanien-Allée 86, Berlin N. (durch S. Gabriel und A. Wohl);
Jandrier, Edmond, Friedrichstrasse 3, Halle a./S. (durch O. Doebner und E. Harnack).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

159. Der Fortschritt. 1886. No. 12 und 13. Genf.
152. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica. Disp. 19a. Torino.
532. Goppelsroeder, Friedrich. Ueber die Darstellung der Farbstoffe sowie über deren gleichzeitige Bildung und Fixation auf den Fasern mit Hilfe der Elektrolyse. Reichenberg 1885.
1883. Bertolini, Antonio. Rimedii contra la peronospora. Arona 1886.
1884. Schöpff, Martin. Ein Beitrag zur Kenntniss der Amidoxime und Azoxime. Inaug.-Diss. Berlin 1886.
1885. Bolton, Carrington H. Recent progress in chemistry. New-York 1886.
1886. Jörgensen, S. M. Zur Constitution der Platinbasen.
1887. Teplow, M. N. Die Schwingungsknoten-Theorie der chemischen Verbindungen. St. Petersburg 1886.

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

Protocoll der Vorstands-Sitzung
vom 27. Juni 1886.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, C. Scheibler, C. Schotten, F. Tiemann und W. Will.

1. Es wird beschlossen, den am 1. Januar 1887 ablaufenden buchhändlerischen Vertrag in derselben Form nicht wieder zu erneuern.

2. Eine aus den Herren J. F. Holtz, F. Tiemann und H. Wichelhaus bestehende Commission wird mit der Ausarbeitung eines neuen buchhändlerischen Vertrages betraut.

3. Ein Antrag auf »Veröffentlichung der Jahresregister der *Berichte* im Monat Februar«, welcher mehrfach Gegenstand der Berathung des Vorstandes gewesen und neuerdings unabhängig von einander von den Herren C. Arnold und G. Lunge wieder gestellt worden ist, wird im Interesse der erforderlichen sorgfältigen Bearbeitung des Schlussheftes der »Berichte« abgelehnt.

4. Ein ebenfalls mehrfach von dem Vorstande berathener Antrag auf »Beschneiden der einzelnen Hefte der *Berichte*«, welchen Herr G. Lunge von Neuem eingebracht hat, wird aus Gründen der Raumersparniss wiederum abgelehnt.

5. Da die jährliche Einnahme der Gesellschaft sich immer mehr als unzureichend zur Bestreitung der durch die rasche Entwickelung der Berichte im letzten Lustrum stark gesteigerten Verwaltungskosten erweist, beschliesst der Vorstand behufs Erhaltung des erforderlichen Gleichgewichts im Gesellschafts-Budget, den folgenden durch Veröffentlichung in diesem Protocoll in vorschriftsmässiger Weise zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder gebrachten Antrag auf Abänderung der Statuten der Beschlussfassung der diesjährigen ordentlichen General-Versammlung zu unterbreiten:

Der betreffende Antrag lautet:

§ 6 der Statuten statt der bisherigen die folgende Fassung zu geben:

§ 6. Jedes ordentliche oder ausserordentliche Mitglied zahlt einen jährlichen Beitrag von 25 Rm. Ausserdem zahlt jedes in Berlin wohnende ordentliche Mitglied zur Bestreitung der Kosten für das Sitzungslocal u. s. f. und jedes ausserhalb des deutsch-österreichischen Postverbandes wohnende Mitglied wegen der höheren Portogebühren einen jährlichen Beitrag von 5 Rm.

Der Mitgliederbeitrag ist für das laufende Kalenderjahr dem Schatzmeister im Voraus einzusenden. Erst nach Zahlung des Beitrags erfolgt die Zusendung der Hefte. Neu aufgenommene Mitglieder zahlen den vollen Beitrag für das begonnene Gesellschaftsjahr und erhalten dagegen die bereits erschienenen Hefte des laufenden Jahrgangs.

Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 500 Rm. zahlen, sind von der Zahlung der jährlichen Beiträge befreit.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

394. C. Scheibler: Ueber die Herstellung reicher Kalkphosphate in Verbindung mit einer Verbesserung des Thomasprocesses.

(Vorgetragen in der Sitzung am 21. Juni vom Verfasser.)

Unmittelbar nach der Erfindung des Thomas-Gilchrist'schen Verfahrens der Entphosphorung des Eisens, und noch bevor es weiteren Kreisen bekannt geworden war, wurde ich von meinem Freunde Hrn. *Jos. Massenez, Director der Hörder Eisenwerke*, — *demjenigen* deutschen Werke, von dem die technische Ausbildung und die praktische Ausbreitung des genannten Verfahrens in erster Linie ausgegangen ist — auf die bei diesem Verfahren entfallenden phosphorsäure-reichen Schlacken aufmerksam gemacht. Der Gedanke ergab sich von selbst, diese neue Phosphorsäurequelle der Landwirthschaft nutzbar zu machen.

Die in der ersten Zeit gewonnenen Schlacken enthielten etwa 10 bis 16 pCt. Phosphorsäure. Die naheliegende Idee, diese Schlacken als solche im feingepulverten Zustande, oder in der Form des feinen Mehls, in welches sie nach einiger Zeit an der Luft zerfallen, indem der eingeschlossene überschüssige Aetzkalk sich löscht, den Feldern als Düngematerial direct zuzuführen, hatte das Missliche, dass man in diesem Falle grosse Mengen werthloser Nebenbestandtheile als Ballast hätte mit verfrachten müssen. Es entstand also die Aufgabe, die Phosphorsäure der Schlacken in einer der Pflanzenernährung besser angepassten Form aus denselben abzuscheiden, und dies führte zu zwei Verfahrungsweisen, von welchen die eine im Deutschen Reiche für mich unter dem Namen des Patentanwaltes *C. Pieper* (Patent No. 24130), die andere unter meinem Namen (Patent No. 25020) patentirt worden ist[1]).

Die Gewinnung der Phosphorsäure aus den Schlacken, nach diesen Patenten, geschah in der Form von Calciumbiphosphat, mit Hülfe einer angemessen verdünnten Salzsäure. Der Umstand jedoch, dass die Salzsäure seit Einführung des Solvay'schen Ammoniakverfahrens der Sodagewinnung fortdauernd mehr und mehr im Preise gestiegen und unzugänglicher ist, liess es wünschenswerth erscheinen, Vereinfachungen der Phosphorsäure-Gewinnungsmethoden anzustreben. Dies wurde nun zunächst erreicht durch eine Zerlegung der noch feurig-flüssigen

[1]) Diese Berichte XVI, 2696 und 3070.

Schlacken in zwei verschiedene, ungleich rasch erstarrende Antheile, und zwar in einen zuerst erstarrenden, eisenreichen aber phosphorsäurearmen und einen zuletzt erstarrenden phosphorsäurereichen aber eisenarmen Antheil, von welchen der erstere in den Hohofenbetrieb zurückkehrte, während der letztere der Landwirthschaft dienstbar gemacht wurde (Patent No. 32220[1]).

Der gleiche Zweck, wie dieses letztere Patent ihn anstrebt, nämlich die Erzielung von zwei verschiedenwerthigen Schlacken, wurde jedoch in letzterer Zeit noch in anderer, einfacherer Weise erreicht, und zwar durch eine fractionirte Arbeit im Converter selbst, welche durch das Reichspatent No. 34416 geschützt worden ist[2]), eine Arbeit, mit welcher ausserdem eine wesentliche Vereinfachung des Thomas'schen Verfahrens verbunden ist, und auf welche ich deshalb hier etwas näher eingehen will.

Die Zusammensetzung der beim Thomasprocesse gewonnenen phosphorsäurehaltigen Schlacken ist in erster Linie von der Art des zur Verwendung gelangenden Roheisens und in zweiter Linie von der Führung des Thomasprocesses selbst abhängig. Schon aus dem ersteren Umstande erhellt, dass nicht nur die Thomasschlacken verschiedener Stahlwerke, sondern zu verschiedenen Zeiten auch die Schlacken eines und desselben Stahlwerkes wesentliche Abweichungen in Bezug auf ihre einzelnen Bestandtheile zeigen können.

Die Nebenbestandtheile des Roheisens, welche für die Schlackenbildung in Betracht kommen, schwanken in verschiedenen Stahlwerken ungefähr innerhalb folgender Grenzen:

Silicium	von	0.1	bis	2 pCt.
Phosphor	»	0.8	»	3.5 »
Mangan	»	0.5	»	3 »
Schwefel	»	0.05	»	0.2 »

Das in den Westphälischen Hohöfen für den Thomasprocess erblasene Roheisen enthält durchschnittlich 0.5 pCt. Silicium und 2.75 pCt. Phosphor, das Luxemburger Thomasroheisen enthält 0.8 bis 1.5 pCt. Silicium und 1.8 pCt. Phosphor, das Roheisen der Ilseder Hütte 0.2 bis 0.5 pCt. Silicium und 2.75 bis 3 pCt. Phosphor, das Roheisen im Cleveland-District 1.25 bis 2 pCt. Silicium und 1.75 pCt. Phosphor.

Beim Thomasprocess dienen neben dem Kohlenstoff hauptsächlich Silicium und Phosphor als Brennstoff; je ärmer an Phosphor das Thomasroheisen ist, desto höher muss dessen Gehalt an Silicium sein, um das Stahlbad auf die gewünschte hohe Temperatur zu bringen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 723 (Patente).
[2]) Diese Berichte XIX, 190 (Patente).

Wo phosphorreiches Roheisen verarbeitet wird, enthält dasselbe stets nur geringe Mengen Silicium, während die phosphorärmeren Roheisensorten zur glatten Durchführung des Stahlbereitungsprocesses mit einem höheren Silicium-Gehalt erblasen sein müssen.

Da die Bildung einer hochbasischen Schlacke nothwendige Vorbedingung für das Gelingen des Entphosphorungsprocesses ist, so wird bekanntlich, um die Entphosphorung zu erleichtern und um die zu rasche Abnutzung der Dolomitausfütterung des Converters zu verhindern, zu jeder Charge ein Zuschlag von gebranntem Kalk gegeben, welcher mit der gebildeten Kieselsäure und Phosphorsäure verschlackt. Die zugesetzte Kalkmenge ist in den verschiedenen Thomas-Stahlwerken ziemlich gleich, sie beträgt 18 bis 20 pCt. Der Zusatz einer so bedeutenden Kalkmenge zum Roheisenbad bewirkt nun selbstverständlich eine Abkühlung des Metallbades und verringert den Fassungsraum des Converters an Roheisen für die einzelnen Chargen. Bei der bisher angewandten Arbeitsmethode muss die gesammte Schlackenmenge, welche dem Gewicht nach 30 bis 34 pCt. des Roheiseneinsatzes beträgt, während der ganzen Chargendauer auf der Temperatur des Metallbades erhalten werden. Es ist einleuchtend, dass es für den Process selbst von Vortheil sein muss, wenn die Menge des Zuschlags wesentlich verringert werden kann und wenn nur das unbedingt nothwendige Schlackenquantum auf der Temperatur des flüssigen Metalls erhalten zu werden braucht. Dass Beides praktisch und ökonomisch durchführbar ist, werde ich in Folgendem kurz nachweisen.

Die Nebenbestandtheile des Roheisens, welche zur Erzielung brauchbaren Flussstahles oder Flusseisens beim Thomasprocess bis auf geringe Mengen verbrannt werden müssen, sind bekanntlich Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Schwefel; das Mangan verbrennt ebenfalls mit und hilft die erste Schlacke zu bilden. Die Reihenfolge dieser Oxydationserscheinungen gestaltet sich nach den eingehenden aufklärenden Vorträgen des Hrn. Geheimrath Dr. H. Wedding und besonders nach den vorzüglichen Untersuchungen des Professor Dr. Finkener, welche sofort nach Einführung des Thomasprocesses in Deutschland zu Hörde und Ruhrort an Ort und Stelle die wirthschaftliche und technische Bedeutung des neuen Processes geprüft haben (cf. Wedding, »der basische Bessemer- oder Thomasprocess« und »Mittheilungen aus der Königlichen Versuchsanstalt«, Jahrgang 1883), folgendermaassen: Es verbrennen zuerst Silicium und Mangan; die nahezu vollständige Verbrennung des Siliciums erfolgt während der ersten Minuten der Blasezeit. Nach der Verbrennung des Siliciums erfolgt die Oxydation des Kohlenstoffs, und erst gegen das Ende der Oxydationsperiode des Kohlenstoffs beginnt die energische Verbrennung des Phosphors. Schliesslich findet, wenn die letzten Phosphormengen (von 0.2 pCt. ab) verbrannt werden, gleichzeitig damit die Verbrennung

erheblicher Eisenquantitäten statt. Der Schwefelgehalt steigt bis gegen das Ende des Processes, und erst während des Nachblasens gelingt es, einen Theil des Schwefels vom Metall abzuscheiden und in die Schlacke überzuführen.

Die erste Periode, die der Siliciumverbrennung, dauert je nach dem Siliciumgehalt des Roheisens bis zu 4 Minuten; die Verbrennung des Kohlenstoffs bis zum Verschwinden der grünen Linien ist gewöhnlich nach der achten bis elften Minute der Blasezeit vollendet; das Nachblasen dauert, je nach der Höhe des Phosphorgehaltes, 4—7 Minuten. Die gesammte Blasezeit einer Charge erfordert daher bei normalem Gang 12—18 Minuten.

Bei dem bisherigen Process lässt man nun stets die gesammte vor und während der Entphosphorung gebildete Schlacke bis zur Beendigung der Entphosphorung in der Birne, und man giesst die Schlacke erst unmittelbar vor dem Zusatz des Spiegeleisens oder Ferromangans ab, um die Reduction eines Theils der Phosphorsäure durch den Kohlenstoff des Spiegeleisens möglichst zu vermeiden.

Beim Thomasprocess wird also durch die Verbrennung von Silicium und Mangan zunächst kieselsaures Manganoxydul und, soweit das vorhandene Mangan zur Sättigung der Kieselsäure nicht hinreicht, kieselsaurer Kalk gebildet; dazu tritt dann im weiteren Verlauf des Processes die Phosphorsäure als phosphorsaurer Kalk und endlich Eisenoxydul, Eisenoxyd und Schwefelcalcium. Neben dem Kalk finden sich stets geringe Mengen Magnesia in der Schlacke, welche von dem aufgelösten Theil der Dolomit-Ausfütterung der Birne herrühren. Da die verschiedenen Beimengungen des Roheisens also nicht zu gleicher Zeit, sondern nach einander verbrennen, und da für die Processe, welche bei hoher Temperatur in feurig-flüssigen Massen vor sich gehen, dieselben Gesetze gelten wie für Vorgänge bei gewöhnlicher Temperatur, so müssen die aus dem Roheisen austretenden Verbrennungsproducte auf den Kalk um so rascher und intensiver reagiren, je weniger letzterer schon durch solche Verbrennungsproducte vorher gesättigt worden ist. Daraus ergab sich die Anschauung, dass ein wiederholter Zusatz neuer Kalkmengen zu verschiedenen Zeitpunkten der Verbrennung, das heisst die fractionirte Anwendung des Kalks von grossem Nutzen sein dürfte; es war zu erwarten, dass wenn man den Kalk nicht auf einmal, sondern in Theilquantitäten anwendet, und wenn man vor dem Zusatz eines neuen Theilquantums die unter der Einwirkung der vorher zugegebenen Kalkmenge gebildete Schlacke abgiesst, man mit einem geringen Gesammtquantum des Lösungsmittels eine raschere und energischere Wirkung erzielt, als wenn man in einer einzigen Operation verfährt. Andrerseits ist man auf solche Weise in der Lage, wenn successive verschiedene Körper abgeschieden werden, bis zu einem gewissen Grade eine fractionirte Gewinnung derselben vorzunehmen. Es

musste auf diese Weise gelingen, unter Anwendung viel geringerer Quantitäten basischer Zuschläge, als man solche bei der bisherigen Durchführung des Thomasprocesses verwendet, den Zweck der vollständigen Entphosphorung besser und sicherer als bisher zu erreichen und gleichzeitig die Schlacken aus verschiedenen Perioden des Processes, welche, wie vorhin entwickelt, von einander sehr verschieden sind, von einander getrennt zu gewinnen. Bei Operationen, welche, wie der Bessemerprocess, unter Anwendung so gewaltiger mechanischer Hülfsmittel vor sich gehen, und bei welchen zur Erreichung der grösstmöglichen Leistung mit jeder Minute Zeit gerechnet werden muss, ergiebt sich die praktische Grenze für die Anwendung solcher Theilreactionen von selbst; hierbei wird an jede Verbesserung die Anforderung gestellt, dass durch dieselbe wenn möglich auch an Arbeitszeit gespart werde. Es gelingt nun sowohl Letzteres als insbesondere andere wesentliche Vortheile bei der Ausübung des Thomasprocesses zu erreichen, indem man den fractionirten Abscheidungsprocess der nicht gasförmigen, feuerbeständigen Verbrennungsproducte in zwei Operationen vollzieht. Man erzielt dadurch folgende Vortheile:

1. Das Gesammtzuschlagsquantum wird auf mindestens zwei Drittel des beim bisherigen Process angewendeten reducirt.
2. Die Blasezeit wird verringert, da die chemischen Operationen sich rascher vollziehen.
3. Das Roheisengewicht der einzelnen Chargen kann höher als bisher gehalten werden.
4. Der Abbrand wird geringer als bisher.
5. Heisserer Gang der Chargen, in Folge dessen sehr dünnflüssiger Stahl.
6. Die Entphosphorung wird, ohne den Eisenabbrand zu vermehren, viel weiter getrieben, als nach der bisherigen Methode.
7. Man erhält als Nebenproduct zwei Sorten von Schlacken, von welchen die zuerst abgegossene die Hauptmassen der gebildeten Phosphorsäure, dagegen nur geringe Mengen Eisen enthält, während die zweite Schlacke die Hauptmenge des verbrannten Eisens, dagegen wenig Phosphorsäure enthält.

Es ist dies das Resultat der wichtigen Rolle, welche auch bei metallurgisch-chemischen Reactionen die Mengenverhältnisse der betreffenden Körper spielen, indem zu diesem Zweck die bisher beim basischen Bessemerprocess nur wenig beachtete Thatsache benutzt wird, dass einerseits die Entphosphorung des Eisenbades ohne nennenswerthe Oxydation des Eisens erfolgt, so lange dasselbe hinreichende Mengen Phosphor enthält, und dass andrerseits die Entfernung der letzten Phosphormengen einen erheblichen Eisenabbrand nothwendig im Gefolge hat.

Wo man bisher einen Kalkzusatz von 18 pCt. des Roheisenquantums nöthig hatte, ist es mehr wie ausreichend, nur 12 pCt. anzuwenden. Davon giebt man etwa zwei Drittel vor dem Einfliessen des Roheisens in die Birne. Man bläst dann zweckmässiger Weise so lange, bis die gebildete Schlacke mit Phosphorsäure gesättigt ist, ohne dass bereits grössere Mengen Eisenoxydul gebildet sind, und giesst dann diese erste Schlacke so viel wie möglich ab. Leider ist bei den bisherigen Constructionen der Bessemerbirnen ein auch nur annähernd vollständiges Abgiessen der Schlacke nicht möglich, ohne dass nicht gleichzeitig grosse Mengen Stahl mit der Schlacke aus der Birne fliessen. Es bleibt deshalb stets beim Abgiessen dieser ersten phosphorsaurereichen Schlacke ein Theil derselben in der Birne zurück, welcher sich dann in der zweiten Schlacke findet.

Nach dem Abgiessen der ersten Schlacke wird das zweite Zuschlagsquantum, also ein drittel bis ein viertel des Gesammtquantums zugefügt und dann die Charge fertig geblasen. In dieser letzten Periode wird die eisenreiche, phosphorsäureärmere Schlacke gebildet.

Die praktische Erprobung der auf das Studium des Thomasprocesses begründeten Voraussetzungen in dem Thomasstahlwerk zu Hörde ergab deren vollständige Richtigkeit; der Hörder Verein arbeitet seit längerer Zeit nach der hier entwickelten Methode.

Die folgenden Analysen zeigen die Unterschiede der Anfangs- und Endschlacken; letztere repräsentiren jedoch, wie bemerkt, keine reinen Endschlacken, sondern ein Gemisch aus den ersten Schlacken und den Endschlacken.

Analysen der ersten Schlacke:

P_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	Fe	MnO	CaS
27.31	6.25	53.06	3.76	5.75	3.47	0.96
28.10	4.42	52.27	4.73	6.24	4.46	1.19
28.95	5.45	51.52	4.60	3.82	4.42	1.24
31.29	4.46	—	—	3.56	—	—
31.50	4.56	58.88	2.54	1.80	2.06	—
32.59	5.19	60.72	—	—	2.16	Blättrige Ausscheidungen lichtgrün.

Analysen der zweiten Schlacke:

P_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	Fe	MnO	CaS
17.79	4.29	44.78	5.44	19.09	4.45	0.83
16.10	4.38	44.60	2.14	24.01	Mn 3.26	—
17.26	4.68	43.49	5.81	19.75	3.85	0.81

Erste und zweite Schlacke von zwei Chargen:

P_2O_5	SiO_2	Fe	P_2O_5	SiO_2	Fe
27.65	4.89	4.50	17.30	2.96	22.16
29.67	4.45	4.77	16.03	2.74	23.65

Bei dieser modificirten Führung des Thomasprocesses erspart man, abgesehen vom geringeren Eisenabbrand, von der durch den heisseren Gang der Chargen bedingten Möglichkeit, grössere Mengen Stahlschrot im Converter zuzusetzen und abgesehen von der Erleichterung der nahezu vollständigen Entfernung des Phosphors (bis zu 0.015 pCt.) allein an Zuschlagskalk pro Tonne Roheiseneinsatz mindestens ½ Mark.

Andrerseits erhalten die Hüttenwerke in der zweiten Schlacke ein werthvolles Rohmaterial für die Roheisenerzeugung, während in der ersten Schlacke der Landwirthschaft ein seines hohen Phosphorsäure- und Kalkgehaltes wegen wichtiges Düngemittel geboten wird. Der hohe Phosphorsäuregehalt der ersten Schlacke gestattet deren Transport auf weite Entfernungen; die in der zweiten Schlacke enthaltene Phosphorsäure kehrt wieder in den Entphosphorungsprocess zurück. Da die alten Halden von Puddelschlacken, welche bisher für den Thomasprocess auf den rheinisch-westphälischen Werken die Hauptphosphorquelle bilden, in kurzer Zeit aufgearbeitet sein werden, so ist in der zweiten Schlacke des hier beschriebenen modificirten Thomasprocesses ein wichtiger und werthvoller Ersatz für die Puddelschlacke gegeben. Wie sehr die gewöhnlichen Thomasschlacken in ihrer Zusammensetzung und insbesondere im Phosphorgehalt differiren, geht aus beifolgender Tabelle hervor. (Siehe Seite 1890.)

Die grosse Bedeutung des Thomasprocesses für die deutsche Eisen- und Stahlindustrie ist bald nach dem Bekanntwerden dieses Processes von den berufenen Vertretern dieser Industrie erkannt und besonders auch von dem Geheimen Oberbergrath Dr. Wedding in dessen vorzüglichem Lehrbuch über den basischen Process gewürdigt worden. Erst später aber wurde man darauf aufmerksam, dass die Vortheile, welche diese hochwichtige Erfindung unserer Landwirthschaft bringt, den Vortheilen, welche die deutsche Flusseisen- und Flussstahlfabrikation derselben verdankt, mindestens gleichwerthig sind. Die deutsche Landwirthschaft hat also ein lebhaftes Interesse an der weiteren Entwicklung und Ausdehnung des Thomasprocesses, welcher ihr die in den einheimischen Erzen vertheilte Phosphorsäure in concentrirter und relativ leicht assimilirbarer Form zuführt.

Die Phosphorsäure der Thomasschlacke wird gegenwärtig bereits in mehreren Formen der Landwirthschaft zugeführt, so namentlich:

1. in der Form der gewöhnlichen Thomasschlacke älterer Darstellung, im gepulverten Zustande;

	P_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaS	Al_2O_3
Schlacken von Middlesbro (Bobbow Vaughan)	8.60	17.78	46.62	5.76	16.71	—	1.22	—	2.45
Schlacken von Middlesbro (Bobbow Vaughan)	14.26	10.00	50.60	4.96	17.14	—	1.80	—	—
Schlacken von (North Eastern Steal W.)	12.92	9.80	—	—	—	18.54 Fe	—	—	—
» » » » » »	16.09	7.42	53.30	2.06	11.70	—	5.70	0.62	4.08
» » » » » »	19.07	7.07	46.91	5.92	9.18	3.78	5.81	1.03	—
» » Witkowitz, Mähren .	17.20	5.94	46.19	0.76	7.07	11.42	7.14	1.88	—
» » Kladno, Böhmen . .	10.99	11.33	48.28	0.25	12.53	6.93	5.58	0.61	—
» » Saarwk. (Neunkirchen)	17.28	9.02	50.95	—	—	10.63 Fe	—	—	—
» » Lothringen (de Wendel)	14.16	6.75	—	—	—	—	—	—	—
» » den Rhein. Stahlwerken	14.85	9.91	53.98	—	7.20	3.94	—	—	—
» » » » »	15.99	7.56	55.22	—	9.15	4.81	—	—	—
» » Rothe Erde (Aachen) .	17.23	6.60	53.28	2.50	10.66	4.40	3.40	1.06	—
» » » » » .	15.19	10.49	57.12	—	8.29	2.92	—	—	—
» » Hörde	17.77	5.87	47.64	—	14.20	—	—	—	—
» » »	19.88	4.48	46.00	—	12.0 Fe	—	—	—	—
» » »	21.23	4.88	48.50	—	12.5 »	—	—	—	—

2. in der Form der neueren, gehaltreicheren Schlacke nach Patent No. 34416, ebenfalls als feines Pulver;
3. in der Form eines aus den Schlacken dargestellten Präcipitats, welches im Wesentlichen aus Calciumbiphosphat besteht.

Augenblicklich herrscht in landwirthschaftlichen Kreisen besonders starke Nachfrage nach gepulverten roh en Schlacken, wegen deren Billigkeit; wobei der Schlacke ad 2 ihres bedeutenderen Phosphorsäuregehalts und der leichteren Verfrachtung wegen, unbedingt der Vorzug zukommt. Die Phosphorsäure in diesen Formen 1 und 2 hat sich besonders wirksam für Moorländereien, saure und Sandböden erwiesen, und da sie sich in diesen Formen am billigsten stellt, so ist es zwar erklärlich, dass die Nachfrage danach sich zunächst auch für alle anderen Bodenarten verallgemeinert hat, aber ich kann die Anschauung nicht theilen, als ob das rohe Thomasschlackenmehl für alle Aecker und für alle Fruchtarten ein durchaus geeigneter Phosporsäuredünger sei. Auf Moor- und Sandböden nämlich wirkt die Schlacke nicht *allein vermöge ihres Phosphorsäuregehalts, sondern auch ihres* hohen Kalkgehalts wegen günstig ein, welch' letztere Wirkung aber für andere Böden nicht immer von Belang ist, oder andernfalls durch eine Düngung mit dem billigeren Kalk allein erreicht werden kann. Da, wo nur die Phosphorsäure allein als düngendes Agens in Betracht kommt, wird unzweifelhaft das oben unter 3 genannte, aus Schlacken dargestellte Präcipitat von Calciumbiphosphat den rohen Schlacken vorgezogen werden, sobald sich die Ansichten über die Schlackenwirkung mehr geklärt haben.

Das aus der salzsauren Lösung der Schlacken durch vorsichtige Neutralisation mit Kalkmilch gefällte, durch Filterpressen von der Lauge getrennte und ausgewaschene Präcipität stellt sich als ein weisses, mit einem Stich in's gelbliche versehenes, höchst zartes Pulver dar, welches nach den Untersuchungen des Agriculturchemikers Dr. M. Fleischer in Bremen viel leichter löslich in kohlensaurem Wasser ist als fein pulverisirte und geschlämmte Thomasschlacke. Nach demselben lösen 100 Theile mit Kohlensäure gesättigtes Wasser:

12.6 Theile Phosphorsäure aus Präcipitat (Calciumbiphosphat) der Actiengesellschaft Fertilitas, und nur
5.6 » » aus fein geschlämmter Schlacke.

Allerdings kommen aus anderen Bezugsquellen auch Präcipitate in den Handel, welche die Phosphorsäure nicht an Calcium, sondern vorwiegend an Eisen gebunden enthalten, und die dann gegen kohlensaures Wasser nur eine geringe Löslichkeit, geringer als die der Schlacke selbst, zeigen. So fand Dr. Fleischer ein Präcipitat, als aus Eisenphosphat bestehend, mit nur 16.4 pCt. Phosphorsäure.

Die Actiengesellschaft Fertilitas (Wiesbaden) stellte in den letzten Jahren aus Thomasschlacken nach den mir patentirten Verfahrungsweisen[1]) bereits über 5 Millionen Kilo Calciumbiphosphat, mit einem Gehalte von 33—38 pCt. Phosphorsäure her. Es ist einleuchtend, dass die in dieser äusserst fein vertheilten Form an nur 2 Aequivalente Kalk gebundene Phosphorsäure weit leichter assimilirbar sein muss als die in der Thomasschlacke enthaltene Phosphorsäure, welche, nach der Zusammensetzung der krystallinischen Ausscheidungen dieser Schlacke zu urtheilen, an 4 Aequivalente Kalk gebunden erscheint[2]).

Das gefällte Calciumbiphosphat eignet sich, wie leicht einzusehen, auch vortrefflich zur Darstellung von Superphosphaten, und diese werden da, wo dieselben bisher rationell angewandt wurden, auch künftighin das Feld behaupten können, namentlich da dieselben bei den stetig sinkenden Schwefelsäurepreisen zu billigeren Preisen als früher darzustellen sind. Ebenso darf angenommen werden, dass die sorgfältig dargestellten Präcipitate sich ein grösseres Absatzgebiet erobern werden, sofern nur die erforderliche Salzsäure zu hinreichend billigem Preise beschafft werden kann. Von Präcipitaten freilich, welche, mit ungeheurem Salzsäureaufwand hergestellt, ärmer an Phosphorsäure sind, als die rohe Thomasschlacke, aus welchen dieselben gewonnen wurden, und in welchen die Phosphorsäure an Eisen gebunden ist, während sie in der rohen Schlacke als Kalkphosphat vorhanden ist, spreche ich hier nicht.

Ueber den relativen Werth der Superphosphate, der Präcipitate und der Schlackenmehle können nur länger fortgesetzte Düngungsversuche hinreichende Sicherheit bringen, und es ist dankend anzuerkennen, dass verschiedene landwirthschaftliche Vereine die Anstellung derartiger Parallelversuche beschlossen haben. Auch die Liebigstiftung sucht in dankenswerther Weise durch ein Preisausschreiben neues Material zur Beurtheilung des relativen Düngungswerthes der verschiedenen Phosphate herbeizuschaffen. Welcher Art aber auch die praktischen Erfahrungen der nächsten Jahre sein mögen, jedenfalls steht die Thatsache fest, dass der Landwirthschaft in den Thomasschlacken eine werthvolle und dauernd-ausgiebige Quelle der Phosphorsäure erschlossen ist. Phosphorsäure, Kali und Stickstoff sind bekanntlich die wichtigsten Pflanzennährstoffe, und da für die beiden ersteren jetzt

---

[1]) Siehe Patentschriften 24130 und 25020, sowie Berg- und Hüttenmännische Zeitung XLIII, No. 21.

[2]) Hr. G. Hilgenstock in Hörde hat schon früher und neuerdings nachgewiesen, dass die in den Blasenräumen der Schlackengüsse sich vorfindenden schönen Krystalle aus vierbasisch-phosphorsaurem Kalk bestehen (siehe Vortrag in der General-Versammlung des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 27. Juni 1886.)

bezw. in den Thomasschlacken und den Stassfurter Kalisalzen eine nicht so leicht zu erschöpfende Fundgrube gegeben ist, der Stickstoff aber als Ammoniak in grossen Mengen bei der trocknen Destillation stickstoffhaltiger Körper gewonnen wird, so darf Deutschland getrost der Zukunft entgegen sehen, ohne befürchten zu müssen, dem Schicksal vieler älterer Kulturstaaten zu verfallen, welche, unbekannt mit den Gesetzen der Pflanzenernährung, landwirthschaftlichen Raubbau trieben und ihre Aecker der Verödung preisgaben.

---

395. H. Noerdlinger: Ueber die Oxydation reiner Myristinsäure durch Salpetersäure.

(Eingegangen am 2. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz Arppe's bahnbrechenden Untersuchungen[1]) über die Oxydation der Fette sind bislang nur wenige Glieder der Fettsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ in reinem Zustande der Oxydation durch Salpetersäure unterworfen und die dabei entstehenden Producte eingehend untersucht worden. Von den höheren Gliedern der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ ist es einzig die Stearinsäure, die im Jahre 1883 von Dietterle mit dem 3fachen ihres Gewichts reiner Salpetersäure, specifisches Gewicht 1.3, oxydirt wurde[2]), und wobei neben den niedereren Gliedern der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ von zweibasischen Säuren in reichlicherer Menge Sebacinsäure und Korksäure, in geringerer Menge und vermuthlich als Zersetzungsproducte der beiden ersteren Adipinsäure und Bernsteinsäure erhalten wurden; andere Glieder der Reihe $C_nH_{2n-2}O_4$ hat Dietterle nicht gefunden. In der neuesten Zeit hat ferner Carette[3]) dieselbe Säure mit Salpetersäure oxydirt, im Gegensatz zu Dietterle aber, der reine Stearinsäure in Anwendung brachte, die Stearinsäure des Handels, also ein Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure, mit 12 Gewichtstheilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.36 neun Tage lang im Rückflusskühler oxydirt und dabei einzig Bernsteinsäure und Glutarsäure erhalten, er nimmt aber mit Bezug auf seine frühere

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 95, 248; 122, 101; 124, 99 a. a. O.

[2]) Berner Inauguraldissertation, Cannstatt 1883.

[3]) Comptes rendus 1886, 102, 692; Diese Berichte XIX, Ref. 297.

Abhandlung über die Oxydation der Sebacinsäure mit Salpetersäure[1]) an, dass sich diese beiden Säuren secundär durch weitergehende Oxydation des primären Oxydationsproducts Sebacinsäure gebildet hätten.

Die Einwirkung von Salpetersäure auf Myristinsäure hat Playfair[2]) anlässlich der Entdeckung dieser Säure versucht, aber nicht vollständig durchgeführt; er bemerkt, dass die Zersetzungsproducte, die sich unter Entwicklung von salpetriger Säure bildeten, löslich zu sein scheinen, da das zurückgebliebene Fett in seinen Eigenschaften unverändert geblieben war, die Producte der Einwirkung hat er aber nicht näher untersucht. —

Zur Oxydation verwandte ich Myristinsäure, die ich aus Bicuhybafett gewonnen hatte[3]); zur Constatirung der Reinheit der bei 53—54° C. schmelzenden, in blendend weissen Schuppen krystallisirenden Säure folgt hier die Analyse ihres Silbersalzes, die in meiner früheren Abhandlung fehlt:[3])

0.101 g	Silbersalz	ergab 0.0325 g	Ag = 32.18	pCt.
0.411 g	»	» 0.1325 g	» = 32.24	»
0.286 g	»	» 0.0920 g	» = 32.17	»
		berechnet für $C_{14}H_{27}O_2Ag$	32.24	»

Die Oxydation der Myristinsäure.

Zweimal je 100 g Myristinsäure wurden in einer Retorte mit Vorlage mit je 700 bis 800 g Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.3 bei mässiger Hitze so lange oxydirt, bis die Flüssigkeit in der Retorte nicht mehr in 2 Schichten getrennt, sondern ganz homogen erschien und keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr stattfand. Die Myristinsäure wurde anfangs kaum angegriffen, plötzlich trat eine energische Reaction unter starker Entwicklung rother Dämpfe und heftigem Aufschäumen ein, von der ab die Oxydation ruhig und gleichmässig verlief, dabei konnten neben den Zersetzungsproducten der Salpetersäure auch Blausäure und Kohlensäure nachgewiesen werden.

Ueber die im Destillat enthaltenen Fettsäuren, die noch mehrmals mit dem Retortenrückstand ausgekocht und abdestillirt wurden, wird in einer späteren Mittheilung berichtet werden.

---

[1]) Compt. rend. 101, 1498; Diese Berichte XIX, Ref. 62. Carette theilt dort mit, dass bei der Oxydation der Sebacinsäure mit Salpetersäure nahezu ausschliesslich Bernsteinsäure, Adipinsäure und normale Glutarsäure entständen.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 37, 155.

[3]) Diese Berichte XVIII, 2617.

Untersuchung der Oxydationsproducte.

Bei der Trennung der Dicarbonsäuren verfuhr ich zuerst nach der von Hell[1]) verbesserten Methode von Arppe, wonach die geschmolzene Krystallmasse fein zerrieben successive mit Aether und Wasser behandelt, die aus der Wasserbehandlung erhaltenen Rückstände wieder geschmolzen, fein gepulvert, dann wieder mit Aether, mit Wasser behandelt werden u. s. f. Hierbei gehen die Säuren mit höherem Kohlenstoffgehalt proportional demselben in die ätherische Lösung über, während die Löslichkeit in Wasser sich umgekehrt proportional dem Kohlenstoffgehalt verhält, somit müssen die niedersten Glieder also Oxalsäure, Bernsteinsäure u. s. w. vorzugsweise in den wässrigen Lösungen enthalten sein, während die höheren Glieder, wie Sebacinsäure, Azelaïnsäure u. s. w. mehr in der ätherischen Lösung zu suchen sein werden.

Von einer eingehenden Beschreibung der Ausführung dieser Methode sehe ich ab; nachdem das Verfahren einige Male angewandt worden, hatte ich eine Trennung in 3 ziemlich gleich grosse Theile erzielt, deren jeder nunmehr für sich untersucht wurde:

1) in Aether und Wasser ziemlich schwer löslicher Theil,
2) in Aether leicht löslicher Theil,
3) in Wasser leicht löslicher Theil.

1) Aus dem in Aether und Wasser ziemlich schwer löslichen Theil, einer hellgelb gefärbten Krystallmasse, konnte beim Umkrystallisiren aus Wasser u. s. w. eine in feinen, weissen, strahlenförmig vereinten Krystallnadeln krystallisirende Säure vom constant bleibenden Schmelzpunkt 148—149° C., somit reine Adipinsäure isolirt werden. Die Analyse ihres Silbersalzes ergab folgende Resultate:

0.248 g Salz ergaben 0.1485 g = 59.88 pCt. Silber,
0.291 g » » 0.1760 g = 60.47 » »
berechnet für $C_6H_8O_4Ag_2$ 60.00 » »

Die vereinigten wässrigen Mutterlaugen ergaben beim Eindampfen ein Säuregemenge von 158° Schmelzpunkt, der Schmelzpunkt steigt bei der Aetherbehandlung, und schliesslich wurde daraus reine Bernsteinsäure, weisse Krystallnadeln, bei 180° C. schmelzend und dabei weisse, stechend riechende Dämpfe ausstossend, erhalten.

Die Analyse des Silbersalzes lieferte folgendes Resultat:

0.373 g Salz ergaben 0.241 g = 64.61 pCt. Silber,
0.668 g » » 0.432 g = 64.67 » »
berechnet für $C_4H_4O_4Ag_2$ 65.06 » »

[1]) Diese Berichte XIV, 1545.

Aus den ätherischen Auszügen der Mittelproducte wurde zuerst wieder Adipinsäure neben wenig Bernsteinsäure erhalten, während sich die wässrigen Mutterlaugen in viel Bernsteinsäure neben wenig Adipinsäure zerlegen liessen; ausser diesen beiden Säuren konnte in Theil 1 keine Dicarbonsäure nachgewiesen werden.

Die beiden anderen Haupttheile zu trennen, machte schon mehr Schwierigkeiten.

2) Der in Aether leicht lösliche Theil, anfangs ein gelbes dickflüssiges Oel scheidet nach einiger Zeit beträchtliche Mengen fester, weisser Körper in warzenförmigen Aggregaten ab, welche von der Mutterlauge, einem gelben, dicken Oel, getrennt wurden. Das feste Säuregemenge schmilzt bei 133—135° C., der Schmelzpunkt steigt nach der ersten Aetherbehandlung auf 137—138° C., indessen hatte man es hier durchaus nicht mit Korksäure zu thun, wie anfangs vermuthet wurde, denn die Säuren liessen sich wieder in 3 Haupttheile zerlegen, in

a. Schmelzpunkt 145—150° C. in beiden Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich.
b. Schmelzpunkt 175—180° C. im Wasser-Auszug enthalten.
c. Schmelzpunkt 135—140° C. im Aether-Auszug enthalten.

Aus a. wurde mit leichter Mühe wieder reine Adipinsäure, aus b. reine Bernsteinsäure abgeschieden, c. seinerseits wurde in der angegebenen Weise noch mehr als 20 Mal weiter zerlegt und daraus wieder zumeist Bernsteinsäure und Adipinsäure erhalten, dabei stieg der Schmelzpunkt bald hinauf bis 150°, bald sank er wieder bis 115° C. abwärts; dabei wurden verschiedene Fractionen erhalten, die alle zwischen 115—120° bei 115, besonders häufig bei 116 und 117, dann bei 118° schmolzen und ihren Schmelzpunkt bei weiterer Behandlung kaum änderten. Da diese Körper aber keine deutliche Krystallisation zeigten, so musste angenommen werden, dass reine Säure nicht vorlag. Diese Körper wurden vereinigt, geschmolzen, gepulvert, hierauf mit wenig Aether und etwas Wasser behandelt, nun stieg der Schmelzpunkt auf 136—137° C. und bei weiterer Behandlung gelang es, aus den wässrigen Auszügen wieder reine Adipinsäure abzuscheiden. Der Schmelzpunkt des Rückstandes lag bei 130—133°, beim Erstarren in langen, kreuz- und querliegenden Nadeln krystallisirend. Nach der nächsten Behandlung krystallisirten aus der wässrigen Lösung 20—25 mm lange, schöne, weisse, stark glänzende Säulen oder Tafeln, deren Schmelzpunkt unverändert bei 140° C. stehen blieb, somit trat reine Korksäure als dritte Dicarbonsäure auf. Aus den Zwischenfractionen konnte noch etwas Adipinsäure und in langen Nadeln auskrystallisirende Korksäure erhalten werden, von Sebacin-

säure und Azelaïnsäure fand sich aber in diesem Theile trotz sorgfältigster Arbeit keine Spur.

Die Analyse des Silbersalzes der Korksäure ergab:

0.155 g Salz hinterlassen beim Glühen 0.086 g = 55.49 pCt. Silber,
berechnet für $C_8H_{12}O_4Ag_2$ 55.67 » »

Im Ganzen wurden keine 2 g reine Korksäure erhalten. Bemerkenswerth ist das Verhalten des Gemenges von Adipinsäure und Korksäure, das bei 115—120° C. schmelzend, sich so schwierig trennen lässt; vielleicht hat man es hier mit einem molekularen Gemenge beider Säuren, wie in der Reihe der flüchtigen Fettsäuren, zu thun.

Aus der öligen Mutterlauge des 2. Theils schieden sich später weitere Krystallisationen ab, die aber ebenfalls aus keiner anderen Säure als aus Bernsteinsäure, Adipinsäure und Korksäure bestehend erkannt wurden; dieselben Säuren konnten dem Oele noch durch Auskochen mit Wasser entzogen werden. Schliesslich blieben von dem braunen Oele noch wenige Kubikcentimeter übrig, die bei der Lassaigne'schen Probe deutliche Berlinerblau- resp. Stickstoffreaction gaben. Auf dem Platinblech erhitzt, entwickelt das Oel Anfangs stechend riechende, weisse Dämpfe und entzündet sich schliesslich ohne Verpuffung oder Explosion; zu einer eingehenderen Untersuchung dieses stickstoffhaltigen Körpers reichte das Material nicht aus.

3) Der in Wasser leicht lösliche Theil, zur Trockne verdampft, eine ziegelrothe Masse darstellend, wird wieder auf die Arppe-Hell'sche Methode behandelt. Beim Umkrystallisiren aus Wasser und Absaugen werden zunächst Krystalle von 177—178° C. Schmelzpunkt und daraus reine Bernsteinsäure erhalten. Die in die ätherische Lösung übergegangenen Säuren geben zuerst ebenfalls Bernsteinsäure. Die Mutterlauge wird mit Kreide neutralisirt, die Lösung der Kalksalze wird mit Wasser verdünnt, giebt aber dabei keine nennenswerthe Ausscheidung öliger Körper, wie sie Dietterle (l. c.) bei der Oxydation der Stearinsäure erhalten; die Kalksalze werden daher mit Salpetersäure zersetzt und daraus durch Ausschütteln mit Aether die Oxydationssäuren mit Ausnahme der Oxalsäure ausgezogen, in dem in Aether unlöslichen Theil konnte ich die Oxalsäure als viertes Oxydationsproduct nachweisen.

Da sich mit Hülfe der Arppe-Hell'schen Methode keine weitere Trennung bewerkstelligen liess, so versuchte ich ein gleichzeitiges Ausschütteln des in einem der beiden Lösungsmittel gelösten Rückstandes mit Aether und Wasser, es gelang aber nur wieder die Abscheidung von Bernsteinsäure und wenig öliger Säure; durch Eindampfen der wässrigen Lösung wurde eine bei 100° C. schmelzende Krystallisation erhalten, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren lange, weisse Krystallnadeln vom constant bleibenden Schmelzpunkt 103° ergab.

Die auf Grund des Schmelzpunktes und sonstiger physikalischer Eigenschaften wahrscheinliche Vermuthung, dass diese Säure Pimelinsäure sei, bestätigte die Analyse ihres Silbersalzes:

0.218 g Salz ergaben 0.1257 g = 57.66 pCt. Silber,
0.660 g » » 0.3825 g = 57.95 » »
berechnet für $C_7H_{10}O_4Ag_2$ 57.75 » »

Die in Wasser und Aether äusserst leicht löslichen Mutterlaugen (ca. 10 g) wurden hierauf, da auch mit Hülfe der gleichzeitigen Aether-Wasserausschüttlung eine weitere Trennung unmöglich war, mit Silbernitrat fractionirt gefällt, damit wurde aber ausser unbedeutender Abscheidung von öligen Producten nichts weiter erreicht. Es konnte sich jetzt überhaupt nur noch um die Auffindung von Glutarsäure handeln, da höher constituirte Säuren als Korksäure, also Azelaïnsäure und Sebacinsäure sicher schon durch ihre verhältnissmässig grosse Unlöslichkeit in Wasser, resp. Löslichkeit in Aether wahrnehmbar geworden wären und von niederen Dicarbonsäuren ausser der Glutarsäure nur noch die Malonsäure fehlte, deren Existenz aber auf Grund der von Franchimont[1]) gemachten Entdeckung, dass diese Säure schon in der Kälte durch Salpetersäure unter Abspaltung von 2 Molekülen Kohlensäure zersetzt wird, von vornherein ausgeschlossen war.

Reboul[2]) hat gefunden, dass das Barytsalz der Glutarsäure in Wasser sehr leicht, in Alkohol aber nicht löslich ist; ich neutralisirte daher die wässrige Lösung der Säuren mit Barythydrat, der geringe, in Wasser unlösliche, gelbe Rückstand bestand aus dem Barytsalz der öligen Körper, das Filtrat wurde mit Alkohol versetzt, es entstand ein beträchtlicher, weisser, flockiger Niederschlag, der auf dem Filter gewaschen, sodann mit Salpetersäure zersetzt und dessen Säuregehalt der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen wurde; aus dem ätherischen Auszug wurde in der That reine Glutarsäure, in schönen Nadeln erstarrend und bei 96—97° C. schmelzend, erhalten.

Ihr Silbersalz wurde analysirt:

0.341 g Salz hinterliessen 0.2125 g = 62.32 pCt. Silber,
0.160 g » » 0.1000 g = 62.50 » »
berechnet für $C_5H_6O_4Ag_2$ 62.43 » »

Die Mutterlaugen der alkoholischen Barytsalzfällung enthielten noch Spuren der öligen Körper, sonst aber keinerlei Säuren.

Die im dritten Theile enthaltenen öligen Körper, ein rothbraunes Oel, schwerer als Wasser, entwickeln beim Erhitzen auf dem Platinblech ebenfalls unangenehm riechende Dämpfe und entzünden sich da-

[1]) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas 3, 422: Diese Berichte XIX, Ref. 13.

[2]) Ann. chim. [5] 14, 501.

bei ohne Explosion, die Lassaigne'sche Probe ergab ebenfalls einen Stickstoffgehalt; zu weiteren Versuchen reichte das Material nicht aus.

Es ist somit nachgewiesen, dass bei der Oxydation der Myristinsäure durch Salpetersäure folgende Dicarbonsäuren erhalten werden:

1)	vorwiegend	Bernsteinsäure,	$C_4H_6O_4$, und
2)	»	Adipinsäure,	$C_6H_{10}O_4$,
3)	weniger	Glutarsäure,	$C_5H_8O_4$,
4)	wenig	Pimelinsäure,	$C_7H_{12}O_4$,
5)	»	Korksäure,	$C_8H_{14}O_4$,
6)	»	Oxalsäure,	$C_2H_2O_4$,

und als weiteres Product:

7) Kohlensäure,

demnach wären bei der Oxydation der Myristinsäure sämmtliche normale Glieder der Oxalsäurereihe von $C_2H_2O_4$ an bis $C_8H_{14}O_4$ mit einziger Ausnahme der Malonsäure, $C_3H_4O_4$, gebildet worden.

Schlüsse über die Art und den Ort des Angriffs des Sauerstoffs auf das Myristinsäuremolekül zu ziehen wird erst möglich sein, wenn die flüchtigen Producte der Oxydation, die einbasischen Fettsäuren, untersucht sind.

Es drängt mich noch Hrn. Professor Dr. Hell in Stuttgart herzlichen Dank auszusprechen für seinen freundlichen Rath und die Unterstützung, die er mir jeder Zeit bei meinen Arbeiten zu Theil werden lässt.

Oelfabrik Obertürkheim, im Juni 1886.

---

396. Max Rosenfeld: Vorlesungsversuche.

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

1. Volumetrische Electrolyse reiner Salzsäure.

Aus den Beobachtungen, welche über die Electrolyse gemischter Lösungen gemacht wurden, geht hervor, dass bei der electrolytischen Zersetzung eines Lösungsgemisches von relativ viel Kochsalz und wenig Chlorwasserstoffsäure das sich ausscheidende Chlor zum grössten Theile dem Kochsalz entstammt, während der Wasserstoff in vorwiegender Menge durch die chemische Wirkung des frei werdenden Natriums aus dem Wasser abgeschieden wird. Daraus folgt, dass zur volumetrischen Electrolyse der Chlorwasserstoffsäure nicht, wie jetzt allgemein üblich, statt reiner Salzsäure eine gesättigte Kochsalzlösung, welcher $^1/_{10}$ Vol. concentrirter Salzsäure zugefügt wurde, angewendet

werden darf, sondern dass der Versuch, wenn dessen Resultat keine Fiction sein soll, nur mit reiner Säure auszuführen ist.

Um nun den, im XVIII. Jahrgange dieser Berichte, Heft 6, beschriebenen Apparat, welcher den Nachtheil besitzt, dass in demselben die Zersetzungsflüssigkeit während der Ausführung des Versuches durch Condensirung des zum Erhitzen verwendeten Wasserdampfes fortwährend verdünnt wird und daher immer mehr Chlor zu absorbiren vermag, zur Electrolyse reiner Salzsäure geeignet zu machen, habe ich ihm eine andere, zweckentsprechendere Form gegeben und ihn so gestaltet, dass der Electrolyt mit dem Dampfe der zum Erhitzen verwendeten Flüssigkeit nicht in directe Berührung komme.

Fig. 1.

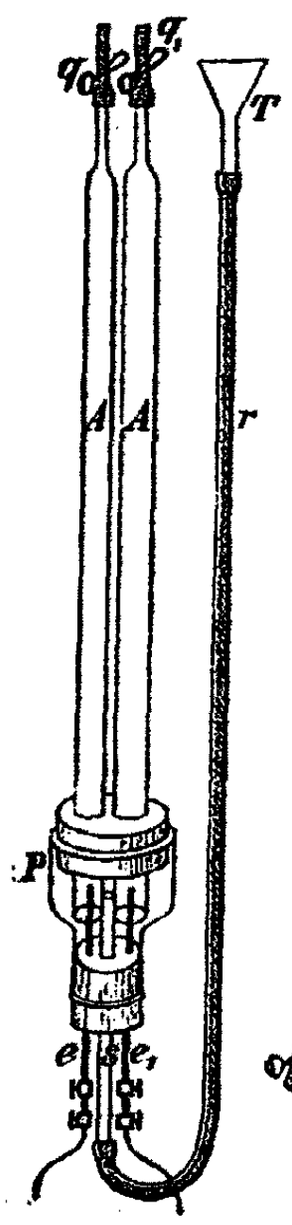
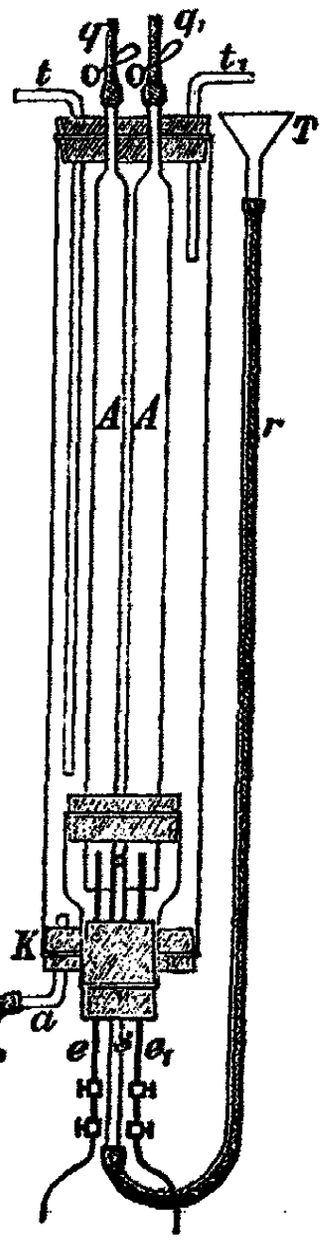


Fig. 2.



Der so umgeänderte Apparat besteht, Fig. I, aus einem 7 cm hohen und 4.5 cm weiten Gefässe *P*, in dessen 3 cm weitem Halse mittels eines Kautschukpfropfens zwei Kohlenelectroden *e* e_1 und ein Röhrchen *s* befestigt sind, und dessen obere Oeffnung durch einen ganz luftdicht schliessenden Kautschukpfropfen verschlossen ist, welcher zwei möglichst nahe nebeneinander stehende, bis auf den Boden des Gefässes reichende, an dem ausgezogenen Ende mit Schlauch und Quetschhahn q q_1 versehene Gas-Sammelröhren *A A* trägt. Das Röhrchen *s*, an welchem ein mit Trichter *T* versehener Kautschukschlauch *r* befestigt ist, ragt in das Gefäss *P* bis über die Mündung der beiden Röhren *A A* hinein. Der obere, breitere Theil des durch Absprengen eines Lampencylinders für Rundbrenner erhaltenen Gefässes *P* ist 4 cm und dessen engerer Hals 3 cm hoch. Dieser Zersetzungsapparat ist, Fig. 2, mit einem 5 cm weiten Cylinder umhüllt, welcher unten durch einen Kautschukring *K* befestigt ist und oben einen mit zwei Röhren t t_1 versehenen Korkpfropfen trägt, durch welchen die ausgezogenen Enden der Röhren *A A* hindurchgehen. Der ganze Apparat ist 40—45 cm hoch.

Zur Ausführung des Versuches verwendet man ein Gemisch von 100 Volumtheilen Wasser und 140—150 Volumtheilen rauchender Salzsäure. Von dieser Flüssigkeit bringt man, nach Entfernung der Quetschhähne $q\,q_1$ durch Eingiessen in den Trichter T so viel in die Röhren $A\,A$, dass dieselben etwa zu vierfünftel damit erfüllt erscheinen, und leitet sodann aus einem Glaskolben so lange Wasserdampf durch die Röhre t in den Cylinder ein, bis die Salzsäurelösung in dem Apparate auf etwa 76° C. erhitzt ist. Zum Abfluss des condensirten Wasserdampfes ist in dem Kautschukpfropfen K (Fig. 2) ein mit Schlauch und Quetschhahn versehenes Röhrchen a befestigt. Sollten während des Erhitzens aus dem Gefässe P Luftblasen in die Röhren aufsteigen, so senkt man für kurze Zeit, indem man den Trichter T mit der Hand fasst und niedriger hält, das Steigrohr r, bringt es sofort wieder in die frühere Stellung und giesst so viel Flüssigkeit nach, dass die Röhren fast ganz gefüllt sind. Durch diese Manipulation steigt auch das Niveau der Salzsäurelösung in dem Gefässe P. Nun wird der Dampf zuführende Kautschukschlauch von der Röhre t abgestreift, der Chlorschenkel durch den Quetschhahn geschlossen und der electrische Strom von zwei Bunsen'schen Elementen durch die Flüssigkeit geleitet. Der Strom bleibt nur kurze Zeit geschlossen und wird wieder unterbrochen, wenn die Flüssigkeit im geschlossenen Schenkel mit Chlor gesättigt ist, wenn dieselbe also von dem sich ansammelnden Gase etwa bis zum unteren Rande des Korkpfropfens herabgedrückt wird. Sodann wird auch der Wasserstoffschenkel abgesperrt, Wasserdampf in den Apparat geleitet, und nach längerem, genügendem Erhitzen der Strom neuerdings eingeleitet. Die Zersetzung geht rasch vor sich, und man erhält gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff.

Die volumetrische Electrolyse der Salzsäure nimmt, in der hier beschriebenen Weise ausgeführt, nur wenige Minuten Zeit in Anspruch und ergiebt bei genauer Befolgung der gegebenen Weisungen gute Resultate. Vor allen ist es für das Gelingen des Versuches von Wichtigkeit, dass die Electrolyse erst dann demonstrirt werde, nachdem die Flüssigkeit möglichst stark erhitzt und in dem einen Schenkel bei niedrigerer Temperatur mit Chlor gesättigt wurde. Da während des Sättigens der Flüssigkeit mit Chlor der Wasserstoffschenkel offen bleibt, so empfiehlt es sich, um das Ueberströmen der Salzsäure durch das rapid sich entwickelnde Gas zu verhindern, durch Herabsenken des Trichters die Flüssigkeit in dieser Röhre niedriger zu stellen oder aber auch diese zu schliessen und durch zeitweiliges Oeffnen des Hahnes den während dieser Phase des Versuches sich ansammelnden Wasserstoff entweichen zu lassen. Sollte es vorkommen, dass sich am positiven Pol anfangs mehr Gas entwickelt, als am negativen, so müssen durch momentanes Oeffnen des Chlorschenkels die Flüssig-

keitssäulen beiläufig gleich hoch gestellt werden; zeigt sich jedoch mehr Wasserstoff als Chlor, und zwar auch dann noch, wenn bei beginnender Electrolyse etwas Wasserstoff durch Oeffnen des Hahnes entlassen wird, so muss man das Erhitzen unterbrechen und die Flüssigkeit im Chlorschenkel neuerdings auf die oben angegebene Weise mit Gas sättigen.

Die Electrolyse des Kochsalzes, welche ebenfalls gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff ergiebt, wird mit einer heiss gesättigten Lösung dieser Verbindung vorgenommen; im übrigen verfährt man dabei ganz so, wie bei der Zersetzung der Salzsäure. Selbstverständlich lässt sich in dem Apparate auch Wasser und Ammoniak zersetzen. Bei der Zersetzung der Salzsäure kann auch zugleich das Gay-Lussac'sche Gesetz experimentell veranschaulicht werden, da sich die beiden ausgeschiedenen Gase beim Unterbrechen des Erhitzens fast um denselben Betrag zusammenziehen und beim Wiedereinleiten des Dampfes in demselben Maasse ausdehnen.

2. Sublimation von Schwefel.

Um die Sublimation des Schwefels und zugleich die Darstellung von Schwefelblumen zu zeigen, verwendet man die allgemein bekannte, fast in allen neueren chemischen Lehrbüchern, wenn nicht abgebildete, so doch wenigstens beschriebene Vorrichtung, bestehend aus einer kleinen Retorte, deren Hals in die seitliche Tubulatur eines grösseren Kolbens eingeführt ist. Das Ergebniss des mit diesem Apparate ausgeführten Versuches ist jedoch ein wenig befriedigendes. Der in der Retorte erhitzte Schwefel sublimirt wohl anfangs in Form eines gelben Rauches über, aber beim weiteren Erhitzen rinnt der grösste Theil desselben im flüssigen Zustande in den Kolben, und nur geringe Mengen lagern sich als ein schwer zu entfernender Anflug an den Wänden der Vorlage ab. Bedeutend günstiger gestaltet sich der Versuch, wenn der Schwefel in einem Kohlensäurestrom sublimirt wird.

Die Sublimation wird in einer etwa 25 cm langen, beiderseits offenen Verbrennungsröhre ausgeführt, welche an einem Ende zu einem längeren zuerst nach aufwärts gehenden und dann horizontal gebogenen Schenkel ausgezogen ist. Die weitere Oeffnung dieser Röhre ist für den Eintritt der Kohlensäure mit Pfropfen und Glasröhre versehen, und das nicht zu eng ausgezogene Ende mündet fast bis auf den Boden eines als Vorlage dienenden kleinen Kochkolbens. Während nun ein sehr rascher Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet wird, bringt man den in der Röhre befindlichen Schwefel zum Sieden. Der Schwefel sublimirt in Form von dichten, fast weissen Wolken über, sammelt sich jedoch nicht als ein Mehl im Kolben an, sondern überzieht dessen Wandung als elastische Haut, welche sehr langsam, oft erst nach

einigen Tagen, spröde wird. Es empfiehlt sich, die Kohlensäure, ohne sie vorher durch Schwefelsäure zu trocknen, direct aus einem Kipp'schen Gasentwicklungsapparate in die Röhre zu leiten. Um das Entweichen allzu grosser Mengen von Schwefeldämpfen zu verhüten, ist es angezeigt, die Oeffnung der Vorlage durch einen Baumwollpfropfen zu verschliessen. Der Vortheil, den diese Art der Ausführung des Versuches bietet, ist der, dass man geringe Mengen Schwefel sublimiren kann, und dass die Sublimation nicht durch eine gleichzeitig verlaufende Destillation verdunkelt wird.

Will man den Versuch im grossen Maassstabe ausführen und hierzu den eingangs erwähnten Apparat benutzen, so muss selbstverständlich die dabei verwendete Retorte, damit Kohlensäure eingeleitet werden kann, mit einem Tubulus versehen sein.

---

397. Robert Otto: Die Bedingungen der absoluten Desarsenirung der Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs [1].

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

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

Bei Untersuchungen auf metallische Gifte für forensische Zwecke wird in Deutschland zur »Zerstörung« der organischen Substanzen in der Regel bekanntlich ein Verfahren eingeschlagen, welches auf der Grundlage eines im Jahre 1838 von Duflos und Miller[2]) aufgestellten Princips im Jahre 1848 von Fresenius und Babo mitgetheilt worden ist[3]); man behandelt die Objecte mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat.

[1]) Ich habe den Gegenstand bereits in der von mir bearbeiteten sechsten Auflage der Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. von F. J. Otto (Braunschweig 1884), namentlich in der Anmerkung 1 resp. 2 zu Seite 142 und 169 und in den »Nachträgen« auf Seite 255 besprochen. Da ich denselben mittlerweile aber weiter verfolgt habe und die bezüglichen Erfahrungen nicht nur die Kreise der forensischen Chemiker interessiren dürften, so erscheint eine Veröffentlichung derselben auch an dieser Stelle wohl angezeigt.

[2]) Duflos, Handbuch der pharmaceutischen Praxis 1838, S. 534.

[3]) Ueber ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen; Ann. Chem. Pharm. Bd. 49, S. 308.

»Reinheit« der Reagentien ist begreiflich nur ein relativer Begriff, und man darf dreist behaupten, dass es für den Chemiker weit leichter ist, Spuren von Arsen zu finden, als die Abwesenheit solcher mit völliger Sicherheit festzustellen. Ich kann Fleck, der sich vor einiger Zeit in einem sehr beachtenswerthen Aufsatze[1]) über diesen Gegenstand verbreitet hat, nur beipflichten, wenn er sagt, dass die Möglichkeit des richtigen Nachweises von Arsen mit der Menge des verbrauchten Untersuchungsobjectes, die Möglichkeit des falschen Nachweises mit der Menge der verbrauchten Reagentien wächst. Nun handelt es sich nicht selten um den Nachweis kleinster Mengen von Arsen in ganzen Organen, und da zur »Zerstörung« dieser nach der Fresenius-Babo'schen Methode ungewöhnlich grosse Mengen von Salzsäure erforderlich sind, so hat die forensische Chemie an die Reinheit dieses Präparates nothwendiger Weise auch ausserordentlich weitgehende Anforderungen zu stellen.

Nach meinen Erfahrungen genügt die meiste Salzsäure des Handels, selbst die, welche in den Preisverzeichnissen ausdrücklich als purissimum und frei von Arsen bezeichnet wird, diesen höchsten Anforderungen nicht. Wenn man 1—2 Liter derselben (spec. Gewicht 1.12) nach Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat, zur Ueberführung des Arsens in die höchste Oxydationsstufe, im Wasserbade unter zeitweiligem Zufügen von so viel Wasser, dass das specifische Gewicht der Säure nicht über 1.104 steigt[2]), eindampft, den Rückstand in Wasser aufnimmt und entweder ohne weiteres oder nach dem Erwärmen mit etwas reiner, verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade bis zur Verflüchtigung der Salzsäure in den Marsh'schen Apparat bringt, so erscheint in der Regel nach 15—30 Minuten bei lebhafter Gasentwicklung in der Reductionsröhre ein, wenn auch schwacher, so doch ganz deutlicher Arsenspiegel. Bei der Destillation einer Arsensäure enthaltenden Salzsäure von hohem specifischen Gewichte geht bekanntlich, wie die Versuche von Mayrhofer[3]) dargethan haben, viel Arsen als Chlorarsen, neben freiem Chlor fort, und selbst eine Säure von dem specifischen Gewichte 1.104 giebt nach den Versuchen von R. Fresenius[4]) bei der Destillation mit Arsensäure Spuren von Chlorarsen aus. Trotz-

---

[1]) Ueber den Nachweis von Arsenik in Gebrauchsgegenständen; Repert. d. analyt. Chem. Bd. 3, S. 17.

[2]) Eine solche Säure siedet bekanntlich unter gewöhnlichem Luftdrucke bei etwa 110° und bildet sich schliesslich bei der Destillation sowohl aus stärkerer, als auch aus schwächerer Säure.

[3]) Ueber das Verhalten der Arsensäure gegen Salzsäure; Ann. Chem. Pharm. 158, 326.

[4]) Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Arsensäure in der Siedehitze; Zeitschrift für analyt. Chem. I, 448.

dem dürfte aber jene Methode des Arsennachweises für den vorliegenden Zweck immerhin genau genug sein, da es mir gelang, in dem unter den angegebenen Cautelen erhaltenen Rückstande der Verdunstung von 2 Litern einer 25 procentigen und mittelst des in Rede stehenden Verfahrens als arsenfrei erkannten Säure, denen nur $^1/_{10}$ mg arseniger Säure zugefügt war, das Arsen, wenigstens einen erheblichen Bruchtheil desselben wieder zu finden. Nur dann, wenn bestimmt behauptet werden kann, dass in einer Menge der Säure, die mindestens derjenigen gleichkommen muss, welche im Ernstfalle angewandt wurde, wie auch in den entsprechenden Mengen der sonst noch zur Verwendung gelangenden Reagentien, keine Spur von Arsen nachweisbar ist, darf das etwa gefundene Arsen als präexistirend in den Untersuchungsobjecten angesehen werden.

J. Otto und Andere haben früher angenommen, dass es möglich sei, eine Salzsäure von dem spec. Gewicht 1.10—1.12 durch wiederholte Behandlung mit Schwefelwasserstoff völlig zu desarseniren. Dem entsprechend empfahl ich seiner Zeit, das Präparat für forensische Zwecke aus der möglichst reinen Handelswaare, eventuell nach der Verdünnung derselben auf jenes specifische Gewicht durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung, Stehenlassen an einem mässig warmen Orte, Filtration oder Decantation u. s. f. darzustellen. Zahlreiche Versuche, die ich schon gelegentlich der Bearbeitung der 5. Auflage der oben erwähnten Anleitung zur Ausmittelung der Gifte von C. Pauly ausführen und neuerdings von W. Reuss mit gleichen Resultaten wiederholen liess, haben aber dargethan, dass eine im übrigen reine Salzsäure von jenem specifischen Gewichte auf dem in Rede stehenden Wege nicht absolut frei von Arsen wird, wie ich damals meinte, weil Schwefelarsen in Salzsäure nicht völlig unlöslich ist. 500 ccm einer solchen Säure z. B., die volle sechs Monate, während welcher sie öfters filtrirt wurde, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, an einem mässig warmen Orte gestanden hatte, gaben noch, nachdem sie auf oben beschriebene Weise eingedampft waren, mit voller Sicherheit sehr kleine Mengen von Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates zu erkennen. Von collegialischer Seite darauf aufmerksam gemacht, dass in Schwefelwasserstoff enthaltenden Flüssigkeiten Schwefelarsen spurenweise löslich sei, habe ich bei anderen Versuchen die mit Schwefelwasserstoff behandelte Säure erst dann filtrirt, wenn sie nach längerem Stehen im offenen Gefässe eben noch nach dem Gase roch, ohne aber dadurch zu einem günstigeren Resultate zu gelangen. Ebenso wenig gelangte ich zum Ziele bei Anwendung von schwächeren Säuren; auch diesen liessen sich die letzten, minimalsten Reste von Arsen durch Schwefelwasserstoff nicht entziehen, wenn die Säuren weiter keine Verunreinigungen enthielten als Spuren von Arsen. Als z. B. eine solche Säure von dem spec.

Gewicht 1.09 (ungefähr 18 procentig) acht Wochen an einem mässig warmen Orte mit dem Gase gesättigt gestanden hatte, konnte in dem Verdunstungsrückstand von 500 ccm derselben allerdings kein Arsen mehr nachgewiesen werden, aber 1000 ccm derselben liessen noch eine, wenn auch nur ganz minimale Menge der Verunreinigung erkennen.

Nachdem ich den Nachweis dafür geliefert hatte, dass dem aus den gewöhnlichen, arsenhaltigen Materialien, dem Schwefeleisen des Handels und rohen Säuren, dargestellten Schwefelwasserstoffgase regelmässig Arsenwasserstoff beigemengt ist[1]), und nachdem meine kritischen Versuche, die durch die Mittheilung von W. Lenz[2]), dass sich einem arsenwasserstoffhaltigen Schwefelwasserstoffgase das Arsen durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entziehen liesse, veranlasst wurden[3]), zu der Erkenntniss geführt hatten, dass bei Gegenwart von Luft die Salzsäure in der That Arsen aus jenem Gase fixirt, schien es geboten, die Versuche der Desarsenirung der Salzsäure unter Anwendung eines Schwefelwasserstoffs zu wiederholen, welcher nicht, wie der zu den früheren Versuchen benutzte, aus gewöhnlichem Schwefeleisen und rohen Säuren erzeugte, arsenhaltig war, sondern, aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum mittelst reiner Salzsäure entwickelt, jene Verunreinigung nicht enthielt. Auch diese Versuche blieben ohne Erfolg. Schon hatte ich die Hoffnung aufgegeben, auf dem betretenen Wege das Ziel zu erreichen, als eine Beobachtung des Hrn. Dr. Bannow, deren Ausbeutung mir derselbe bereitwilligst überliess, mich die Bedingungen erkennen liess, welche zur völligen Befreiung der Säure vom Arsen mittelst Schwefelwasserstoffs erforderlich sind.

Als Hr. Bannow zur Darstellung grösserer Mengen arsenfreier Salzsäure für mich die rohe Säure des Handels zunächst sorgfältig mit Schwefelwasserstoff behandelt hatte, um sie dann nach einem, hier irrelevanten Vorschlage vollends auf dem Wege der fractionirten Destillation zu reinigen, zeigte sich, dass in dem Präparate, unmittelbar nach jener Behandlung, kein Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates mehr nachweisbar war. Anfangs glaubte ich, dass die Gegenwart der Eisensalze diesen Nachweis verhindert hätte. Da aber besondere Versuche lehrten, dass sich selbst minimalste Mengen von Arsen bei Gegenwart relativ grosser Mengen von Eisenoxydul- oder Eisenoxydsalzen mit vollster Sicherheit durch das Marsh'sche

---

[1]) Ueber Darstellung von Schwefelwasserstoff bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen; Diese Berichte XII, 215.

[2]) Fresenius' Zeitschrift f. analytische Chemie XXII, 393.

[3]) Zur Werthschätzung der Lenz'schen Methode der Desarsenirung des Schwefelwasserstoffs: Diese Berichte XVI, 2947, sowie Entgegnung: Diese Berichte XVII, 377.

Verfahren erkennen lassen, blieb nur die Annahme, dass die Säure frei von Arsen war; dann mussten aber die Verunreinigungen der rohen Säure die vollständige Entfernung des Arsens mittelst Schwefelwasserstoffs als Schwefelarsen bedingt haben.

Zahlreiche Versuche haben die Richtigkeit dieser Annahme dargethan, haben bewiesen, dass die letzten, kleinsten Reste des Arsens, welche in der reinsten Salzsäure des Handels enthalten sind, sich der Fällung als Schwefelarsen bei der Abwesenheit anderer Verunreinigungen, auf welche der Schwefelwasserstoff einwirken kann, entziehen, dass jene letzten Arsenreste sich aber leicht und völlig quantitativ als Schwefelarsen abscheiden lassen, wenn man der Säure vor der Behandlung mit dem Gase eine gewisse Menge irgend einer Substanz zusetzt, die mit dem Schwefelwasserstoff unter Bildung eines unlöslichen Körpers in Wechselwirkuug tritt. Da nun in der rohen Salzsäure kein Mangel an derartigen Körpern ist — ich erinnere hier nur an Chlor, Eisenchlorid, schweflige Säure — so erklärt es sich, weshalb diese Säure im Gegensatze zu der reinen Säure des Handels, in der ausser Spuren von Arsen in der Regel jene Körper fehlen, auf dem Wege sorgfältiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff leicht und völlig desarsenirt wird.

Es möge mir gestattet sein, von den Ergebnissen der vielen Versuche, welche ich zur Begründung der entwickelten Ansicht in Gemeinschaft mit Hrn. W. Reuss angestellt habe, wenigstens einige hervorzuheben.

I. Zu je 2 Litern einer Salzsäure vom specifischen Gewichte 1.12, deren auf oben angegebene Weise aus dem gleichen Volumen erhaltener Verdampfungsrückstand im Marsh'schen Apparate einen ungefähr $^1/_{10}$ Milligramm arseniger Säure entsprechenden Spiegel gab[1]), wurden hinzugefügt:

a. 5 g einer 10procentigen Lösung von Eisenchlorid.
b. 2 g rothes chromsaures Kalium.
c. 2 g Sublimat.
d. 1 g Cadmiumsulfat.
e. 1 g Kupfersulfat.
f. 30 g einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure.
g. 30 g 0.5procentigen Chlorwassers.

Alle diese Flüssigkeiten wurden nun, jede natürlich für sich, mit aus gewöhnlichem Schwefeleisen mittels roher Salzsäure entwickeltem Schwefelwasserstoff unter gelindem Erwärmen so oft, nach jedesmaliger

---

[1]) Aus der Intensität des Spiegels durch Vergleichung mit den in der mehrfach erwähnten »Anleitung« auf Seite 179 sich findenden Spiegelabbildungen geschätzt.

Entfernung des entstandenen Niederschlages behandelt, bis sie dauernd nach dem Gase rochen, dann an der Luft so lange stehen gelassen, bis sie nur noch eben den Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigten, nochmals filtrirt und schliesslich auf oben angegebene Weise auf Arsen geprüft. In keinem Falle ergab sich auch nur der geringste Arsenspiegel. Wohl aber konnte in jedem der bei den Versuchen a., b., f. und g. erhaltenen Schwefelwasserstoff-Niederschläge mit voller Sicherheit das Arsen mittelst des Marsh'schen Apparates erkannt werden [1]).

II. Selbst ein Zusatz von arseniger Säure zu der Säure bedingt die absolute Fällung auch der minimalen, ursprünglich vorhandenen Mengen der Verunreinigung, bei der Behandlung mit Schwefwasserstoff.

2 Liter Salzsäure von der sub I angegebenen Beschaffenheit wurden nach Zusatz von 0.2 g arseniger Säure wie bei den Versuchen Ia—g mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat von der Fällung erwies sich als völlig arsenfrei!

Hiernach ergiebt sich das folgende einfache Verfahren zur Darstellung arsenfreier Salzsäure. Man behandelt die rohe Säure, erforderlichenfalls nach vorangegangener Verdünnung auf das spec. Gewicht 1.12, zweckmässig unter stetem Bewegen mit gewaschenem Schwefelwasserstoff, der aus den gewöhnlichen Materialien entwickelt werden kann, bis die Säure eben danach riecht, lässt dann im geschlossenen Gefässe 24 Stunden bei 30—40° stehen, leitet nochmals Schwefelwasserstoff ein u. s. w., bis die Säure den Geruch nach dem Gase dauernd zeigt. Dann lässt man sie sich durch ruhiges Stehen möglichst klären, decantirt, beseitigt die letzten Reste der suspendirten Stoffe sorgfältigst durch Filtration, und destillirt endlich die nun bereits arsenfreie, noch schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Säure zur Beseitigung der anderen Verunreinigungen. Die ersten Antheile des Destillates, welche die Spuren des Schwefelwasserstoffgases enthalten, werden vorweg genommen. Was dann übergeht, bis ungefähr nur noch $^1/_{10}$ der ursprünglichen Säuremenge in der Retorte sich befindet, ist ein völlig reines Präparat; Eisen kann darin nicht enthalten sein, da dasselbe nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff nur im Zustande von nicht flüchtigem Chlorür zugegen ist.

Ich glaube, dass durch solche sorgfältige Behandlung der Säure mit Schwefelwasserstoff das Arsen, wenn nicht vollständigst, wenigstens nahezu vollständig beseitigt wird. In 5 Litern eines Präparates, welches auf die angegebene Weise aus roher und absichtlich noch mit 0.1 g arseniger Säure versetzter Salzsäure dargestellt war, liess sich nicht die leiseste Spur Arsen mehr nachweisen. Grössere

---

[1]) Die bei den übrigen Versuchen erhaltenen Niederschläge auch auf Arsen zu prüfen, hielten wir nach diesen Ergebnissen für überflüssig.

Mengen Salzsäure dürften aber schwerlich jemals bei gerichtlichen Untersuchungen erforderlich sein. [1])

Was nun die Erklärung für die interessante Thatsache anbelangt, dass minimalste Mengen von Arsen sich der Fällung durch Schwefelwasserstoff entziehen, während sie, wie grössere Mengen ohne weiteres, dadurch bei Gegenwart gewisser Mengen anderer fällbarer Körper völlig gefällt werden, so dürfte diese keineswegs auf chemischem, sondern lediglich auf physikalischem Gebiete zu suchen sein. Ich vermuthe, dass hier der Flächenwirkung eine grosse Rolle zugetheilt ist; so könnte z. B. der bei der Behandlung einer Eisenchlorid enthaltenden Salzsäure mit Schwefelwasserstoff niederfallende Schwefel die minimalen Mengen der daneben entstehenden Theilchen von Arsentrisulfid, welche sonst gelöst oder suspendirt bleiben würden, mechanisch mit niederreissen. Dass solche kleinste Mengen von Körpern häufig nicht durch Reagentien abgeschieden werden, durch welche, wenn sie in grösserer Menge vorhanden oder wenn andere fällbare Verbindungen zugegen sind, ihre völlige Abscheidung möglich ist, dürfte eine längst bekannte Thatsache sein. Ich erinnere z. B. daran, dass sich kleinste Spuren von Eisen und Blei der Fällung durch Schwefelammon, resp. Schwefelwasserstoff entziehen, während grössere Mengen der Metalle sich leicht und völlig durch die Reagentien abscheiden lassen. Hr. Dr. Bannow theilte mir mit, dass nach seinen Erfahrungen Spuren von Kupfer aus Harnstofflösungen durch Schwefelwasserstoff nicht ausfielen, wohl aber nach Zusatz einer gewissen Menge eines Bleisalzes oder auch Cadmiumsalzes.

Vielleicht geben diese Mittheilungen Berufeneren Veranlassung, die hier in Betracht kommenden Verhältnisse eines eingehenderen Studiums zu würdigen. Ich will nur noch erwähnen, dass in einer schwach salzsauren Flüssigkeit, welche 0.0005 mg arseniger Säure in 500 ccm enthielt, durch Schwefelwasserstoff nach einigem Stehen noch ein ganz deutlicher Niederschlag entstand; es war also bei dieser Verdünnung die Grenze der Fällbarkeit des Arsens in jener Lösung noch nicht erreicht.

Aus der Nichtfällbarkeit minimalster Mengen von Arsen unter gewissen Bedingungen darf nicht geschlossen werden, dass sich solche bei gerichtlichen Untersuchungen dem Nachweise entziehen müssten. In der bei der »Zerstörung« der Objecte mit Salzsäure und Kaliumchlorat entstehenden Flüssigkeit, welche man bekanntlich zur Fällung der etwa vorhandenen Metalle der sogen. fünften und sechsten Gruppe mit Schwefelwasserstoff zu behandeln pflegt, kommen solche Mengen von Stoffen vor, die mit dem Gase unlösliche Körper geben, dass

---

[1]) Eine völlig arsenfreie Säure liefert zu einem äusserst mässigen Preise die bekannte Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Berlin.

jede kleinste etwa vorhandene Spur von Arsen unfehlbar mit gefällt werden wird. Anders liegt die Sache, wenn es sich um den Nachweis minimalster Mengen von Arsen z. B. in einer im übrigen reinen Salzsäure mittelst Schwefelwasserstoffs handelt; da wird man aus dem Ausbleiben einer Trübung den sicheren Schluss auf die Abwesenheit von Arsen nicht ziehen dürfen.

Ich darf endlich wohl in Hinblick auf die beregten Thatsachen die Vermuthung aussprechen, dass Spuren von Arsen auch aus einer im übrigen reinen Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoff nicht abscheidbar sein werden, dass sie sich wohl aber werden fällen lassen durch Zusatz einer grösseren Menge arseniger Säure oder einer anderen fällbaren Substanz.

Die Frage nach der Beschaffung einer den höchsten Anforderungen genügenden arsenfreien Schwefelsäure dürfte namentlich diejenigen Chemiker interessiren, die, wie die französischen, mit concentrirter Schwefelsäure »zerstören«; für uns, die wir bei forensischen Untersuchungen dies Reagens nur in untergeordneten Mengen zur Anwendung bringen, hat die Frage wesentlich nur eine wissenschaftliche Bedeutung.

---

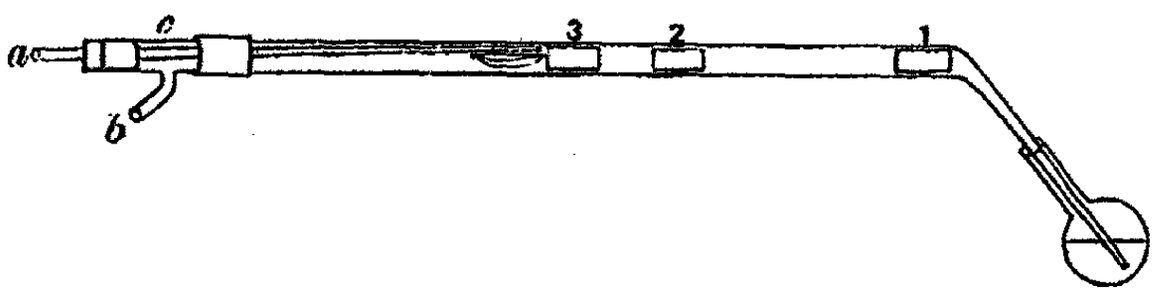
398. Peter Klason: Ueber die Bestimmung von Schwefel und Haloïden in organischen Verbindungen.

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

Ich habe schon früher eine Methode zu obengenanntem Zwecke publicirt (Zeitschr. f. anal. Chemie XXII, 177). Die hier angegebene ist eine Vereinfachung derselben.

Ein Verbrennungsrohr von der Länge des Ofens und etwa 15 mm innerem Durchmesser wird ausgezogen und der ausgezogene Theil so gebogen, dass er mit dem Rohr einen stumpfen Winkel bildet. Das andere Ende des Rohres wird durch eine Ligatur mit einem kurzen Rohre (*c*) verbunden, welches mit einem angeschmolzenen Seitenrohr (*b*) versehen ist, wie die Figur anzeigt. Es kann natürlich auch anstatt dieses Rohres ein Stopfen mit zwei Löchern angewendet werden. In das Rohr werden nun drei Platinrollen eingeschoben, welche an der Figur mit *1, 2, 3*, bezeichnet sind. Die Rollen sind jede etwa 5 cm lang und aus lose zusammengerolltem Platinnetz oder dünnem Platin-

blech angefertigt. Unmittelbar nach der dritten Rolle kommt das Schiffchen mit der Substanz. Ein Glasrohr (*a*) von etwa 4 mm äusserem Durchmesser aus schwer schmelzbarem böhmischen Glase wird nun durch einen Kork hereingesetzt und so weit eingeschoben, dass es über das Schiffchen bis an die Platinrolle ragt. Wenn nöthig wird es am Ende etwas ausgezogen, so dass es bequem über das Schiffchen gehen kann.



Die Verbrennung wird nun in folgender Weise bewerkstelligt. Nachdem die erste Platinrolle zum Glühen erhitzt ist, wird ein Sauerstoffstrom, welcher zuerst rauchende Salpetersäure passirt hat, durch das Rohr *a* geleitet und zugleich Luft durch das Seitenrohr *b*. Hierbei füllt sich der Theil des Rohres, welcher vor dem Schiffchen ist, mit nitrosehaltigem Sauerstoff. Der Theil des Rohres, welcher über dem Schiffchen und hinter demselben ist, bleibt dagegen nur mit Luft gefüllt. Die Stärke des Sauerstoffstroms sei bedeutend grösser als die des Luftstroms.

Die Verbrennung wird nun in gewöhnlicher Weise geleitet, so dass erst die zweite und dann die dritte Platinrolle, welche einen Abstand von etwa 5 cm von einander haben, erhitzt werden, und nachher allmählich die Substanz. Der vor dem Schiffchen liegende Theil der Röhre soll dabei immer mit braunrothen Dämpfen gefüllt bleiben. Dieses ist eine sichere Garantie für die Vollständigkeit der Oxydation.

Nach vollendeter Verbrennung wird schliesslich Sauerstoff durch das Seitenrohr *b* und Luft durch *a* geleitet, so dass alle etwa noch vorhandene Kohle verbrennt. Zugleich wird der Theil des Rohres zwischen der ersten und zweiten Platinrolle auch erhitzt, so dass die gebildete Schwefelsäure in den ausgezogenen Theil des Rohres und in die Vorlage übergeht und die möglicherweise vorhandenen, nicht vollständig oxydirten Körper bei der ersten Platinrolle vollständig verbrennen.

Wenn nicht Salpetersäure von der nöthigen Stärke vorhanden ist, stellt man sich die Säure leicht in folgender Weise dar. Gewöhnliche rauchende Salpetersäure wird durch Luftdurchleitung erst gänzlich

von Chlor befreit (dieses natürlich nur, wenn die Säure zur Haloïdbestimmung gebraucht werden soll). Man leitet nun in die Säure Nitrose-Dämpfe, aus Salpetersäure und arseniger Säure bereitet. In dieser Weise kann die Salpetersäure von beliebiger Stärke dargestellt werden bis zu völliger Sättigung mit Nitrose-Dämpfen. Bei Benutzung wird eine Waschflasche mit aufgeschliffenem Aufsatz etwa zur Hälfte damit gefüllt und mit dem Rohr *a* durch eine Ligatur von grauem Gummi verbunden in der Weise, dass die Röhren dicht aneinander eingeschoben werden. So wird die Ligatur sehr wenig angegriffen. Ist die Säure stark rauchend, so kann sie mehrmals benutzt werden, ohne dass die Flasche dabei erwärmt werden muss. Bei schwächerer Säure setzt man die Flasche zweckmässig in ein Becherglas mit warmem Wasser.

Bei Bestimmung von Schwefel und Jod dient als Vorlage ein kleiner Kolben von etwa 100 ccm, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist. Die Mündung des ausgezogenen Theils des Rohres muss unter das Wasser tauchen. Nach Beendigung der Verbrennung öffnet man dann die Ligatur, zieht das Schiffchen, wenn nöthig, heraus und spült das Rohr mit Wasser aus. Diese Waschflüssigkeit wird mit dem Inhalt der Säure vereinigt und auf dem Wasserbade verdunstet, bis kein Säuregeruch wahrzunehmen ist. Die gebildete Schwefelsäure wird nun mit Chlorbaryum gefällt. Sie ist auch so rein, dass sie mit Alkalien titrirt werden kann, wie ich loc. cit. angegeben habe. Bei metallhaltigen Substanzen hat man nach der Verbrennung in dem Schiffchen gewöhnlich ein Gemisch von Sulfat mit einer Spur Sulfid und Carbonat. Man bringt dann das Schiffchen in die Vorlage, erwärmt etwas, um das Sulfid zu oxydiren, und verfährt dann, wie früher angegeben.

Bei Verbrennung von jodhaltiger Substanz erhält man das Jod natürlich in freier Form und zum grössten Theil im ausgezogenen Theil des Rohres abgesetzt. Es wird durch wässrige, schweflige Säure oder schwefligsaures Alkali in Lösung gebracht. Der Inhalt des Kolbens wird mit einem Alkali beinahe neutralisirt und aus dem ganzen das Jod mit Silbernitrat ausgefällt.

Bei Bestimmung von Chlor und Brom muss natürlich die Vorlage mittelst eines Korkes luftdicht mit den Kolben verbunden werden und zugleich ein Abzugsrohr besitzen (man verwendet zweckmässig einen gewöhnlichen Fractionskolben von etwa 150 ccm). Dieser wird mit Wasser und der nöthigen Menge Silbernitrat versetzt. Das Abzugsrohr wird mit einem Winkelrohr verbunden, welches lose bis an den Boden eines Kolben von etwa 1 L eingesteckt ist. Der Kolben enthält etwas Ammoniak. Die Erfahrung hat gezeigt, dass nur Spuren von Haloïd in das Ammoniak übergehn. Hat man den Kolben mit einer bekannten Menge Silbernitrat versetzt, so können natürlich die

Haloïde auch titrirt werden. Der Inhalt der beiden Kolben wird zu diesem Zweck mit Ammoniak neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockniss verdunstet, wobei die salpetrige Säure beseitigt wird, und darauf der Rest des Silbernitrats mit Rhodanammonium nach Volhard gemessen.

Bei Verbrennung von Körpern, welche wenig von Salpetersäure angegriffen werden, kann der Apparat vereinfacht werden. Es ist dann nicht nöthig, sowohl Luft wie Sauerstoff zu verwenden, sondern man leitet einfach mit Nitrose-Dämpfen beladenen Sauerstoff durch das ganze Rohr, verfährt im übrigen, wie erwähnt ist.

Bei Verbrennung von leicht flüchtigen Substanzen setzt man zweckmässig ein Schiffchen mit rauchender Salpetersäure zwischen die erste und zweite Platinrolle. Man kann sich natürlich auch immer nur mit einem Gasstrom (entweder Sauerstoff oder Luft) begnügen, wenn man ein Schiffchen mit rauchender Salpetersäure zwischen die erste und zweite Platinrolle einsetzt, was aber im ganzen weniger bequem ist.

Da nitrosehaltiger Sauerstoff sehr kräftig oxydirt, kann die Verbrennung in kürzerer Zeit beendet werden als eine Elementaranalyse.

Es mag schliesslich erwähnt werden, dass, wiewohl die nun angegebene Methode allgemein anwendbar ist und nicht mehr Zeit oder Kosten erfordert, als die von Carius angegebene, da dass Rohr zu wiederholten Malen benutzt werden kann, dieselbe doch nicht beanspruchen kann, die von Carius zu ersetzen. Man wird sie vielmehr nur dann brauchen, wenn die Menge von Schwefel oder Haloïden nur gering ist, so dass grössere Mengen zur Analyse gebraucht werden, oder wenn man befürchtet, dass bei dem Verfahren nach Carius nicht ganz vollständige Oxydation einträte, oder wenn man aus einem anderen Grunde nicht mit zugeschmolzenen Röhren bei hohen Temperaturen arbeiten will.

Lund, im Juni 1886.

399. Heinrich Kiliani: Ueber das Lacton der Lävulosecarbonsäure.

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

Die vor Kurzem geschilderte [1]) aussergewöhnliche Krystallisationsfähigkeit des Lactons der Dextrosecarbonsäure brachte mich zu der Ueberzeugung, dass es gelingen müsse, auch das Lacton der Lävulosecarbonsäure, dessen Existenz ja schon früher nachgewiesen worden war [2]), im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Bei den ersten Versuchen, welche ich zu diesem Zwecke anstellte, benutzte ich als Ausgangsmaterial die amorphe Verbindung, welche bei der Einwirkung von Wasser auf das Lävulosecyanhydrin entsteht [3]). Dieselbe entwickelt nämlich auf Zusatz von Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Ammoniak, enthält also jedenfalls das Ammonsalz der Lävulosecarbonsäure. Kocht man dieselbe jedoch mit der dem angewendeten Cyanhydrin äquivalenten Menge von Barythydrat, so verräth der sofort entstehende, starke, gelbrothe Niederschlag die Gegenwart einer grösseren Menge von Lävulose. Bei der Einwirkung des Wassers auf Lävulosecyanhydrin finden sonach zwei Processe statt:

$$\text{I.}\quad C_7H_{13}O_6N + 2H_2O = C_7H_{13}O_8NH_4.$$
$$\text{II.}\quad C_7H_{13}O_6N = C_6H_{12}O_6 + CNH.$$

Von der Richtigkeit der letzteren Schlussfolgerung kann man sich leicht überzeugen, indem man ein Gemenge von 1 Th. Cyanhydrin mit 2 Th. Wasser im verschlossenen Kolben stehen lässt. Schon nach 1—2 Stunden bemerkt man deutlichen Blausäuregeruch. Auf diesem Wege war demnach das angestrebte Ziel offenbar nicht zu erreichen. In Folge dessen kehrte ich zu der schon früher angewendeten Zersetzung des Cyanhydrins durch rauchende Salzsäure zurück und gewann auch schliesslich das Lacton der Lävulosecarbonsäure in krystallisirter Form nach folgendem Verfahren:

Je 5 g Cyanhydrin werden in einem gut schliessenden Stöpselglase mit 10 g rauchender Salzsäure übergossen. Nach 2 Stunden fügt man zuerst Wasser hinzu, um den ausgeschiedenen Salmiak zu lösen, dann kohlensaures Baryum bis zum Eintritte neutraler Reaction und endlich noch 2.5 g in heissem Wasser gelösten Barythydrats. Hierauf dampft man auf dem Wasserbade ein bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, überzeugt sich in einer Probe des Rück-

[1]) Diese Berichte XIX, 770.
[2]) Ebenda S. 223.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3069.

standes von der völligen Entfernung des Ammoniaks, setzt eventuell noch etwas Barytwasser hinzu und wiederholt das Eindampfen, worauf das Baryum durch Schwefelsäure genau auszufällen ist. Aus dem Filtrate entfernt man durch vorsichtigen Zusatz von Silberoxyd die Salzsäure und verdunstet schliesslich die Lösung der Lävulosecarbonsäure auf dem Wasserbade bei mässiger Temperatur bis zur Syrupconsistenz. *Eine kleine Probe dieses hellroth gefärbten Syrups bringt* man über Schwefelsäure und rührt fleissig um; nach 1—2 Tagen ist dieselbe zu einem Krystallbrei erstarrt, welchen man nun an den Rand der Hauptportion bringt. Lässt man diese dann lose bedeckt an der Luft ganz ruhig stehen, so durchsetzt sie sich im Verlaufe von 3—4 Wochen mit kleinen, völlig farblosen, flachen Prismen, welche von dem anhaftenden Syrup durch Anrühren mit 92 procentigem Alkohol, möglichst rasches Absaugen und Nachwaschen mit dem gleichen Lösungsmittel zu befreien sind. Die Krystalle lösen sich äusserst leicht in Wasser, so zwar, dass ein Umkrystallisiren aus wässriger Lösung ganz unmöglich erscheint; relativ etwas schwieriger, aber immer noch in grosser Menge werden dieselben von gewöhnlichem Alkohol aufgenommen, bei dessen freiwilliger Verdunstung leicht farblose Tafeln bezw. Prismen anschiessen. Die reine Substanz reagirt neutral, sie beginnt bei 126° zu erweichen, ist aber erst bei 130° völlig geschmolzen; in etwa 6 procentiger wässriger Lösung dreht sie das polarisirte Licht stark nach rechts; dieselbe hat die Formel $C_7H_{12}O_7$ und ist somit als Lacton der Lävulosecarbonsäure zu bezeichnen:

0.2373 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.3487 g Kohlensäure und 0.1269 g Wasser.

Berechnet für $C_7H_{12}O_7$		Gefunden
C	40.38	40.08 pCt.
H	5.77	5.94 »

Aus dem reinen Lacton habe ich dann noch verschiedene Salze der Lävulosecarbonsäure dargestellt, vermochte aber ebensowenig wie früher irgend eines derselben zum Krystallisiren zu bringen. Dagegen muss meine frühere Angabe, wonach die Lävulosecarbonsäure gegen überschüssiges Alkali sehr empfindlich sein sollte, entschieden berichtigt werden: Die reine Säure wird von Baryt- und Kalkwasser selbst beim Kochen nicht angegriffen.

München, den 4. Juli 1886.

400. Heinrich Kiliani: Ueber normale Pentoxypimelinsäure beziehungsweise deren Lacton.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während wir über die der Lactonbildung zu Grunde liegenden Gesetzmässigkeiten, soweit Monohydroxysäuren in Frage kommen, durch die Arbeiten Erlenmeyer's[1]) und Fittig's[2]) genügenden Aufschluss besitzen, sind unsere Kenntnisse bezüglich der Lactonbildung bei hydroxylreichen Säuren der Fettreihe noch äusserst dürftige. In dieser Beziehung möchte ich zunächst darauf hinweisen, dass bis jetzt durchaus kein unanfechtbarer Beweis dafür geliefert wurde, dass in den hierher gehörigen, unzweifelhaft lactonartigen Verbindungen wie z. B. den Saccharinen der Lactonring ebenfalls gerade vier Kohlenstoffatome umfasst, wenn auch die Richtigkeit einer solchen Annahme sehr wahrscheinlich gemacht wird durch die von mir vielfach beobachtete Thatsache, dass solche Verbindungen beim Kochen mit Jodwasserstoff regelmässig zu den entsprechenden einfachen Lactonen mit viergliedrigem Kohlenstoffring reducirt werden. In zweiter Linie wäre ferner festzustellen, welcher Zusammenhang bei den einbasischen Polyhydroxysäuren zwischen Constitution und Lactonbildung besteht. Die Befähigung zu letzterer ist unzweifelhaft constatirt bei den Saccharinsäuren[3]), der Gluconsäure[4]), der Dextrose- und Lävulosecarbonsäure, während die Galactonsäure[5]) erst unter aussergewöhnlichen Bedingungen in ein lactonartiges Anhydrid verwandelt werden kann. Vor allem müsste in dieser Hinsicht auch die Erythritsäure untersucht werden. In noch weit höherem Grade aber als bei den einbasischen Säuren empfinden wir den Mangel jeglicher Gesetzmässigkeit bei den zweibasischen Polyhydroxysäuren. So ist z. B. die Lactonbildung sicher nachgewiesen bei der Saccharonsäure[6]), andererseits aber ebenso sicher negirt bei der Trioxyadipinsäure[7]) und der Isozuckersäure[8]). Da ich nun nicht daran zweifle, dass auch bei derartigen Verbindungen die Lactonbildung gewissen Regeln unterworfen ist, halte ich es für angezeigt, eine möglichst grosse An-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 303.

[2]) Siehe insbesondere Ann. Chem. Pharm. 208, 111.

[3]) Scheibler, Diese Berichte XIII, 2212. — Cuisinier, Moniteur scientifique 1882, 521. — Kiliani, Diese Berichte XVI, 2625.

[4]) Diese Berichte XVII, 1296.

[5]) Diese Berichte XVIII, 1553.

[6]) Diese Berichte XV, 2958.

[7]) Diese Berichte XVIII, 644.

[8]) Tiemann und Haarmann, Diese Berichte XIX, 1257.

zahl von Polyhydroxysäuren bekannter Constitution in jener Richtung zu untersuchen, bemerke aber ausdrücklich, dass es mich nur freuen würde, wenn auch von anderer Seite Beiträge zur Beantwortung der oben angedeuteten Fragen geliefert würden.

Von diesen Gesichtspunkten aus schien mir die Oxydation der Dextrosecarbonsäure ein besonderes Interesse zu bieten. Nachdem bewiesen worden war, dass diese Verbindung als normale Hexaoxyheptylsäure

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

anzusprechen ist[1]), durfte man hoffen, durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf dieselbe zu der normalen Pentoxypimelinsäure

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ (CHOH)_5 \\ | \\ COOH \end{array}$$

zu gelangen, um deren Verhalten bezüglich der Lactonbildung studiren zu können.

Digerirt man das reine Lacton der Dextrosecarbonsäure mit der gleichen Gewichtsmenge Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.2 im Wasserbade bei 40°, so beginnt nach 3—4 Stunden eine lebhafte Gasentwickelung, welche allmälig schwächer wird und nach 24 Stunden beendigt erscheint. Behufs Isolirung der gesuchten Pentoxypimelinsäure verdünnt man das aus je 10 g Lacton erhaltene Säuregemisch mit $^1/_2$ L heissen Wassers, fügt überschüssigen kohlensauren Kalk hinzu, erhitzt $^1/_4$ Stunde zum Kochen und filtrirt die inzwischen hellgelb oder auch hellroth gewordene Lösung kochend heiss ab. Das Filtrat bedeckt sich beim Erkalten sofort mit einer krystallinischen Haut und scheidet bei 12stündigem Stehen eine erhebliche Menge eines gelb oder hell ziegelroth gefärbten Kalksalzes ab. Dasselbe wird von der Mutterlauge durch Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser getrennt, die Mutterlauge concentrirt und die beim Erkalten entstehende zweite Krystallisation ebenfalls isolirt. Die letzte Mutterlauge giebt mit Alkohol einen starken, gelblichen Niederschlag, welchen man mit Alkohol auswäscht bis zur völligen Entfernung des salpetersauren Kalkes und hierauf wieder in viel Wasser löst. Diese Lösung liefert noch eine weitere Quantität desselben

[1]) Diese Berichte XIX, 1128.

krystallinischen Kalksalzes, welches in seinem ganzen Aussehen und Verhalten ausserordentliche Aehnlichkeit mit dem zuckersauren Kalk besitzt. Unter dem Mikroskope erscheint es in Form structurloser Kügelchen, beim Erhitzen mit Wasser löst es sich wohl zum Theil auf, die Hauptmenge ballt sich aber sofort zusammen, erweicht dann und erstarrt beim Erkalten zu einer braunen, spröden Masse. Da demnach ein Umkrystallisiren der rohen Substanz unmöglich erschien, wurde dieselbe im fein pulverisirten Zustande mit der äquivalenten Menge Oxalsäure versetzt und die Mischung einige Stunden unter häufigem Umschütteln im Wasserbade digerirt. Durch Verdampfen der abfiltrirten sauren Lösung erhielt ich einen roth gefärbten Syrup, welcher für sich allein keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Als ich denselben aber mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols vermischte und dann über Schwefelsäure stehen liess, begannen sich alsbald völlig farblose, aus feinen, kurzen Nadeln zusammengesetzte Wärzchen abzuscheiden, welche durch Anrühren mit wenig 92procentigem Alkohol, rasches Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol von dem anhaftenden Syrup völlig befreit werden konnten. Die reinen Krystalle schmelzen bei 143°, sie lösen sich äusserst leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether; aus syrupdicker, wässeriger Lösung scheiden sie sich in Form langer, strahlenförmig gruppirter, schmaler Prismen ab. Durch die Analyse wird die Verbindung als Lacton, $C_7H_{10}O_8$, der Pentoxypimelinsäure, $C_7H_{12}O_9$, charakterisirt:

I. 0.2477 g der aus Alkohol krystallisirten, über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten 0.3441 g Kohlensäure und 0.1067 g Wasser.

II. 0.2024 g der aus Wasser krystallisirten, über Schwefelsäure getrockenen Substanz lieferten 0.2825 g Kohlensäure und 0.0887 g Wasser.

	Ber. f. $C_7H_{10}O_8$	Gefunden I.	II.
C	37.83	37.87	38.04 pCt.
H	4.50	4.76	4.84 »

Die aus Wasser krystallisirte Verbindung verliert, nachdem sie lufttrocken geworden, beim Stehen über Schwefelsäure nur ca. 0.5 pCt., also offenbar hygroskopisches Wasser.

Demnach verhält sich das Lacton der Dextrosecarbonsäure gegen Salpetersäure genau wie das Saccharin, d. h. es wird lediglich das Radical CH_2OH in Carboxyl verwandelt, wobei der Lactonring keine Veränderung erleidet. Während aber das Oxydationsproduct des Saccharins, das Saccharon, diesen Ring auch dann noch beibehält,

wenn der Wasserstoff des Carboxyls durch Metall ersetzt wird [1]), nimmt das Lacton der Pentoxypimelinsäure unter denselben Bedingungen sofort auch Wasser auf und verwandelt sich in das entsprechende saure Salz. Titrirt man nämlich die frisch bereitete wässrige Lösung des reinen Lactons mit $^1/_{10}$ Normalalkali, so tritt die neutrale Reaction erst dann ein, wenn auf ein Molekül $C_7H_{10}O_8$ ca. 1.5 Moleküle KOH verbraucht worden sind, und die so erhaltene Lösung wird beim Stehen lassen wie auch beim Erwärmen rasch wieder sauer. Es ist mir ferner nicht gelungen, Salze der allgemeinen Formel $C_7H_9O_8Me$ zu isoliren.

Löst man das reine Lacton in überschüssigem Ammoniak und lässt die Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man das neutrale Ammonsalz in Form eines farblosen Syrups. Die concentrirte wässrige Lösung desselben giebt mit Chlorcalcium einen weissen, flockigen Niederschlag, leicht löslich in überschüssigem Ammonsalz wie im Ueberschusse des Chlorcalciums; mit Chlorbaryum desgleichen ebenfalls leicht löslich im Ammonsalze, aber schwer löslich in Chlorbaryum; mit Silbernitrat weissen, käsigen Niederschlag, sehr schwer löslich in Wasser, beim Erhitzen mit letzterem leicht schmelzbar, zuerst unter Gelbfärbung, dann unter Ausscheidung von metallischem Silber; mit Bleiacetat ebenfalls weissen Niederschlag, leicht löslich im Ammonsalze, kaum löslich im angewendeten Reagens; mit Cadmiumnitrat desgleichen, sehr leicht löslich im Ammonsalze wie im Ueberschusse des Cadmiumsalzes; mit Zinksulfat keinen Niederschlag.

Das saure Kaliumsalz der Pentoxypimelinsäure krystallisirt erst aus syrupdicker Lösung in weissen Wärzchen.

Kocht man die stark verdünnte wässrige Lösung des reinen Lactons anhaltend mit Baryum-, Calcium- oder Bleicarbonat und filtrirt kochend heiss, so scheidet sich beim Erkalten das betreffende neutrale Salz in Form rein weisser Krusten aus, welche aus mikroskopischen Kügelchen zusammengesetzt sind. Die Salze des Baryums und Calciums enthalten Krystallwasser, welches zum Theil schon über Schwefelsäure, vollständig aber erst bei höherer Temperatur und nicht ohne partielle Zersetzung des Salzes entweicht.

Baryumsalz, $C_8H_{10}O_9Ba \cdot 3H_2O$. 0.2801 g lufttrockenes Salz ergaben 0.1285 g kohlensaures Baryum entspr. 31.88 pCt. Baryum. Berechnet 31.93 pCt. Baryum.

Calciumsalz, $C_7H_{10}O_9Ca \cdot 4H_2O$. 0.3202 g lufttrockenes Salz lieferten 0.0515 g Calciumoxyd oder 16.08 pCt. Ber. 16.00 pCt. CaO.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 218, 364.

Bei dem Versuche, das Lacton durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure zu normaler Pimelinsäure zu reduciren, habe ich einige Beobachtungen gemacht, welche mich zu einem eingehenderen Studium dieser Reaction veranlassen, worüber ich später Bericht erstatten werde.

München, den 5. Juli 1886.

401. Emil Fischer: Ueber Isoglucosamin.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Phenylglucosazon, welches aus Phenylhydrazin und Dextrose oder Lävulose entsteht, wird durch Reductionsmittel, wie früher schon erwähnt[1]), leicht in basische Producte verwandelt. Bei der näheren Untersuchung dieses Vorganges ist es mir gelungen, eine gut charakterisirte Base zu gewinnen, welche nach der Analyse der Salze die Formel $C_6H_{13}NO_5$ hat, also isomer ist mit dem von Ledderhose entdeckten Glucosamin und deshalb als Isoglucosamin bezeichnet werden mag.

Dieselbe entsteht in reichlicher Menge bei der Reduction des Phenylglucosazons mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak. Ihre Bildung kann demnach ausgedrückt werden durch die Gleichung:

$$C_{18}H_{22}N_4O_4 + H_2O + 6H = C_6H_{13}NO_5 + NH_3 + 2C_6H_5NH_2.$$

Für die Untersuchung dieser Base waren grössere Mengen von Phenylglucosazon erforderlich. Das Letztere wurde früher durch Erwärmen von 1 Theil Dextrose mit 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Theilen essigsaurem Natron und 20 Theilen Wasser gewonnen. Dieses Mengenverhältniss ist recht vortheilhaft, wenn es sich um den Nachweis der Dextrose handelt, aber weniger günstig für die Darstellung des Phenylglucosazons, weil der grössere Theil des ziemlich theuren Phenylhydrazins dabei unverändert bleibt. Es schien deshalb angezeigt, die Menge der Base zu verringern. Da ferner die Lävulose mit dem Hydrazin leichter in Reaction tritt,

[1]) Diese Berichte XVII, 579.

so ist es auch vortheilhaft, an Stelle der Dextrose den ebenso leicht zugänglichen Invertzucker zu benutzen. Dem entspricht folgende Vorschrift für die

Darstellung des Phenylglucosazons.

100 g Rohrzucker werden in 1 Liter Wasser gelöst, mit 10 g conc. Schwefelsäure versetzt und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Jetzt fügt man 100 g Phenylhydrazin und 170 g Natriumacetat zu und erwärmt anderthalb Stunden auf dem Wasserbade. Dabei entsteht ein dicker, reingelber, aus Nadeln bestehender Niederschlag, der colirt, mehrmals mit Wasser und später einigemal mit kaltem Alkohol gewaschen wird. Das Product ist nahezu chemisch rein und kann direct für die Gewinnung des Isoglucosamins benutzt werden. Die erste wässrige Mutterlauge wird nochmals 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und liefert dann eine zweite, etwas weniger reine Krystallisation von Phenylglucosazon. Die Gesammtausbeute an letzterem beträgt etwa 80 Procent vom angewandten Phenylhydrazin.

Darstellung des Isoglucosamins.

Ein Theil fein zerriebenes Phenylglucosazon wird in einem Gemisch von 6 Theilen absolutem Alkohol und 2 Theilen Wasser suspendirt und in die auf 40 bis 50° erwärmte Flüssigkeit allmälig ca. 2½ Theile Zinkstaub und ein Theil Eisessig eingetragen, wobei die Temperatur zweckmässig unter 50° gehalten wird. Dabei befördert man die Einwirkung des Reductionsmittels auf das wenig lösliche Glucosazon durch kräftiges Schütteln. Sobald die leicht kenntlichen gelben Partikelchen desselben verschwunden sind, ist die Reduction beendet. Die vom Zinkstaub filtrirte dunkelrothe Lösung wird in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt, wobei das gefällte Schwefelzink den grössten Theil der färbenden Bestandtheile mit niederreisst. Die gelb gefärbte Mutterlauge, welche sich bei längerer Berührung mit der Luft wieder dunkelroth färbt, wird am besten sofort nach der Filtration bei stark vermindertem Druck aus einem nicht über 50° erwärmten Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz abgedampft. Löst man den dunkeln Rückstand, welcher neben Anilin, Ammoniak, Essigsäure und anderen unbekannten Producten das Isoglucosamin enthält, in Alkohol und fügt dann viel absoluten Aether zu, so scheidet sich zunächst ein dunkel gefärbter Syrup ab, welcher nach längerem Stehen zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Die Krystalle sind das Acetat des Isoglucosamins. Sie werden filtrirt und mit kaltem absolutem Alkohol gewaschen, wobei sie nahezu

farblos werden. Die Mengen dieses Productes betrugen bei verschiedenen Operationen 10 bis 12 pCt. vom angewandten Phenylglucosazon. Zur völligen Reinigung wird das Acetat in sehr wenig Wasser gelöst, filtrirt und das Filtrat mit absolutem Alkohol versetzt. Aus dieser Lösung scheiden sich nach einiger Zeit schöne, farblose, meist concentrisch gruppirte, feine Nadeln ab. Zur Analyse wurden dieselben im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_6H_{13}NO_5 . C_2H_4O_2$
C	39.80	39.86	—	40.17 pCt.
H	7.15	7.19	—	7.11 »
N	—	—	6.00	5.86 »

Das Acetat fängt bei 135° an, sich dunkel zu färben und schmilzt langsam unter Gasentwickelung zu einer braunen Flüssigkeit. In Wasser ist es sehr leicht, in absolutem Alkohol sehr schwer und in Aether gar nicht löslich. Seine nicht zu verdünnte wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Silberacetat. Die Verbindungen des Isoglucosamins mit den Mineralsäuren besitzen wenig Neigung zu krystallisiren. Beim Abdampfen des Acetats mit Salzsäure bleibt das Hydrochlorat als Syrup zurück, welcher in Wasser, Alkohol und concentrirter Salzsäure leicht löslich ist. Man kann diese Eigenschaft gut zur Unterscheidung der Base von dem Glucosamin, dessen Hydrochlorat bekanntlich sehr schön krystallisirt, benutzen. Aehnlich verhält sich das Sulfat des Isoglucosamins. Dasselbe ist in Wasser äusserst leicht löslich und wird durch Alkohol und Aether gleichfalls als Syrup gefällt. Versetzt man die Lösung des Acetats in Alkohol mit Platinchlorid, so scheidet sich das Chloroplatinat in schwach gelb gefärbten Flocken ab, welche indessen so hygroskopisch sind, dass sie beim Abfiltriren zusammenbacken und nach kurzer Zeit zu einem Syrup zerfliessen. Bessere Eigenschaften besitzt das Pikrat. Dasselbe scheidet sich langsam in feinen, gelben, warzenförmig vereinigten Kryställchen ab, wenn man die alkoholische Lösung des Acetats mit Pikrinsäure versetzt und dann reinen Aether zufügt. Noch schöner ist das Oxalat. Löst man das Acetat in sehr wenig Wasser, fügt dann überschüssige Oxalsäure in Alkohol gelöst hinzu und versetzt das Gemisch mit viel absolutem Alkohol, so scheidet sich das Salz in der Regel zuerst in farblosen Tröpfchen ab, welche aber nach kurzer Zeit krystallinisch erstarren. Für die Analyse wurde das Oxalat nochmals in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol gefällt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe hat die Zusammensetzung des sauren Salzes:

$$C_6H_{13}NO_5 . C_2H_2O_4.$$

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_6H_{15}NO_5$
C	35.61	—	35.69 pCt.
H	5.54	—	5.57 »
N	—	5.21	5.20 »

Das Oxalat ist in Wasser sehr leicht und in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich ebenso wie das Acetat zwischen 140 und 145° unter Gasentwickelung und Braunfärbung. Versetzt man seine Lösung mit überschüssigem Calciumhydroxyd und fällt aus dem Filtrat den Kalk mit Kohlensäure, so entsteht eine Lösung der Base, welche beim Abdampfen als Syrup zurückbleibt. Derselbe löst sich in Alkohol und wird durch Aether gefällt. Im reinen, krystallisirten Zustand wurde die Verbindung bisher nicht gewonnen.

Das Isoglucosamin zeigt fast alle bei der isomeren Base beobachteten Reactionen; es reducirt alkalische Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung unter denselben Bedingungen wie Dextrose und Lävulose. Die Lösung seiner Salze färbt sich beim Erwärmen mit verdünntem Alkali sehr rasch gelb und später braun. Dabei entweicht eine reichliche Menge Ammoniak und die Flüssigkeit zeigt starken Caramelgeruch. Mit Phenylhydrazin regenerirt die Base sehr leicht das Phenylglucosazon. Erwärmt man eine Lösung von 1 Theil des Acetats in 20 Theilen Wasser unter Zusatz von 2 Theilen salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Theilen Natriumacetat auf dem Wasserbade, so erscheinen schon nach wenigen Minuten die feinen, gelben Nadeln des Phenylglucosazons, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 204° hat. Ein ähnliches Verhalten zeigt nach den neueren Beobachtungen von Tiemann[1]) das Glucosamin; nur erfolgt hier die Bildung des Hydrazinderivates viel langsamer. Auch die optischen Eigenschaften der Zuckerarten sind im Isoglucosamin erhalten. Die wässrige Lösung seiner Salze dreht die Ebene des polarisirten Lichtes stark nach links.

Diese Eigenschaft deutet darauf hin, dass das Isoglucosamin zur Lävulose in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie das Glucosamin zur Dextrose. Wenn dem so ist, so würde die Entstehung des Isoglucosamins einen Uebergang von der Dextrose- zur Lävulose-Reihe bezeichnen, wofür bisher kein Beispiel bekannt ist. Jedenfalls verdient hervorgehoben zu werden, dass sowohl die beiden Zuckerarten, wie die beiden Amine sämmtlich mit Phenylhydrazin dasselbe Phenylglucosazon liefern; nur erfolgt die Reaction bei den linksdrehenden Substanzen leichter und glatter als bei den rechtsdrehenden. Die Bildung des Isoglucosamins aus dem Phenylglucosazon ist der be-

[1]) Diese Berichte XIX, 50.

sondere Fall einer allgemeineren Reaction. Ich habe mich bereits überzeugt, dass das Phenyllactosazon[1]) bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure neben Anilin und Ammoniak eine Verbindung liefert, welche ganz ähnliche Reactionen wie die Glucosamine zeigt, und man darf also hoffen, auf diesem Wege eine grössere Zahl von Ammoniakderivaten der Zuckerarten zu gewinnen. Für die Physiologen wird die Kenntniss solcher Verbindungen nicht ohne Interesse sein, denn sie bilden vielleicht die Zwischenproducte bei den noch so räthselhaften Vorgängen, durch welche im pflanzlichen Organismus aus den Kohlehydraten die Proteïnstoffe entstehen. Versuche, derartige Basen aus den Zuckerarten durch directe Einwirkung von Ammoniak zu bereiten, habe ich bereits unternommen und dabei die Beobachtung gemacht, dass die Lävulose viel leichter als die Dextrose von Ammoniak oder essigsaurem Ammoniak verändert wird.

Die Bildung von Aminbasen aus den Verbindungen des Phenylhydrazins ist nicht auf die Zuckergruppe beschränkt. Wie Hr. J. Tafel in der folgenden Abhandlung zeigen wird, gelingt dieselbe bei den Hydrazinderivaten der gewöhnlichen Aldehyde und Ketone ebenso leicht, und man wird deshalb in Zukunft das Phenylhydrazin nicht allein für die Erkennung jener Körper, sondern auch für ihre Umwandlung in Amine benutzen.

Bei diesen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Wilh. Wislicenus unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

402. Julius Tafel: Eine neue Darstellungsweise der primären Aminbasen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die primären Amine der Fettreihe wurden zuerst von Würtz aus den Isocyansäureestern oder Isocyanursäureestern durch Kochen mit Aetzkali erhalten. Später hat sie A. W. Hofmann durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkyljodide gewonnen. Die Schwierigkeit der Bereitung reiner Isocyansäureester einerseits und andererseits der Umstand, dass bei der Hofmann'schen Methode neben primären auch secundäre, tertiäre und quarternäre Basen entstehen, treten der allge-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 583.

meinen Anwendung dieser Reactionen als Darstellungsmethode der Aminbasen hindernd in den Weg.

Auch die von Mendius beschriebene Reduction der Säurenitrile ergiebt nicht die gewünschten, glatten Resultate. Andere Bildungsweisen der Amine sind nur in einzelnen Fällen beobachtet und als Darstellungsweise verwerthet worden.

Erst vor einigen Jahren hat A. W. Hofmann ein Verfahren beschrieben[1]), das sich auf die Einwirkung von Brom und Alkali auf Säureamide stützt, und welches mit experimenteller Einfachheit den Vorzug verbindet, dass nur primäre Amine erhalten werden. Indessen liefert diese Methode bei den kohlenstoffreicheren Amiden nur geringe Ausbeuten.

Um so interessanter erschien der Versuch, auf einem anderen, nicht minder einfachen Wege zu den Aminen zu gelangen, welcher ebenfalls reine primäre Base zu liefern versprach. Das Phenylhydrazin verbindet sich mit den Aldehyden und Ketonen in bekannt leichter Weise unter Abscheidung von Wasser und Bildung von Körpern, welche in quantitativer Ausbeute rein erhalten werden können.

In diesen Substanzen musste voraussichtlich die Hydrazingruppe durch geeignete Behandlung mit reducirenden Agentien gespalten werden können in zwei Amidogruppen:

$$R{=}N_2H{-}C_6H_5 + 4H = RH{-}NH_2 + NH_2{-}C_6H_5,$$

so dass neben Anilin das dem Aldehyd oder Keton entsprechende Amin zu erwarten war.

Bei einigen derartigen Phenylhydrazinderivaten ist diese Reduction schon früher gelungen. Emil Fischer und Friedrich Jourdan[2]) haben bei der Reduction der Phenylhydrazinbrenztraubensäure das Auftreten von Anilin beobachtet; Alfred Elbers[3]) erhielt bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Phenylhydrazinphenylglyoxylsäure einerseits Phenylhydrazidophenylessigsäure und andererseits neben Anilin Phenylamidoessigsäure. Endlich ist es Emil Fischer in neuester Zeit gelungen aus dem Glucosazon durch Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung ein Isomeres des Glucosamins zu gewinnen.

Es blieben demgemäss nur die Bedingungen zu suchen, unter welchen diese Reaction einer allgemeinen Anwendung auf ähnlich constituirte Verbindungen fähig ist. Ich fand dieselben in der Einwirkung von Natriumamalgam und Eisessig auf die alkoholische Lösung der Phenylhydrazinderivate.

---

[1]) Diese Berichte XV, 762.

[2]) Diese Berichte XVI, 2244.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 227, 343.

Bisher ist die Reaction auf Aethylaldehyd, Oenanthol, Benzaldehyd und Zimmtaldehyd, ferner auf Aceton, Methylpropylketon und Acetophenon ausgedehnt worden, und in jedem Falle erhielt ich die entsprechende Aminbase. So wurden aus dem Acetonphenylhydrazin 70 pCt. der Theorie an reinem Isopropylamin gewonnen. Bei den übrigen sind die Ausbeuten geringer, zum Theil noch nicht befriedigend. Ich gebe mich jedoch der Hoffnung hin, dass es gelingen wird, durch richtige Wahl der Versuchsbedingungen dieselben erheblich zu steigern.

Aus dem Zimmtaldehydphenylhydrazin entsteht bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Essigsäure nicht das ungesättigte Amin

$$C_6H_5\cdots CH=CH\cdots CH_2-NH_2,$$

sondern in Folge einer weiter schreitenden Reduction Phenylpropylamin,

$$C_6H_5\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots NH_2.$$

Aethylamin. 1 Theil Aethylidenphenylhydrazin [1]) wurde in 5 Theilen 96procentigen Alkohols gelöst und unter Kühlung mit kleinen Portionen 2procentigem Natriumamalgam und Eisessig geschüttelt, mit der Vorsicht, dass letzterer stets im Ueberschuss blieb. Anfangs wird aller Wasserstoff absorbirt. Nachdem wenig mehr als die berechnete Menge Natriumamalgam eingetragen war, wurde vom Quecksilber abgegossen, mit concentrirtem Natron übersättigt und destillirt. Das ammoniakalisch riechende Destillat wurde bis zur Röthung von Lacmuspapier mit Schwefelsäure versetzt und abgedampft. Dabei geht ein Theil des Anilins weg, der Rest ist im Rückstande als schwefelsaures Salz enthalten neben Aethylaminsulfat. Das syrupöse Salzgemisch wurde mit viel gepulvertem Kali gemengt, wobei unter heftiger Erwärmung Aethylamin übergeht und in einer Kältemischung condensirt werden kann. Es waren an diesem Producte 45 pCt. der theoretisch berechneten Menge entstanden; daneben machte sich etwas Ammoniak bemerkbar.

Das Platindoppelsalz der Base wurde in wohl ausgebildeten, meist tafelförmigen, hexagonalen Prismen erhalten.

	Gefunden	Ber. für $(C_2H_5N)_2PtCl_6$
Pt	38.79	38.94 pCt.

Isopropylamin. Acetonphenylhydrazin liefert bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung geringe Mengen Aminbase, neben viel Ammoniak. Wird statt Zink Natriumamalgam angewendet und bei niederer Temperatur gearbeitet, so kann die Bildung von Ammoniak vollständig vermieden werden.

1 Theil der Phenyhydrazinverbindung wurde in 16 Theilen 96procentigen Alkohols gelöst und mit $2^1/_2$ Theilen Eisessig versetzt. Durch

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 134.

diese Flüssigkeit liess man in einer unten durch Quecksilber abgeschlossenen Röhre das $2^1/_2$fache der theoretisch berechneten Menge eines 0.67 pCt. Natrium enthaltenden Amalgams in feinem Strahl so lange durchlaufen, bis dasselbe unwirksam geworden. Die Temperatur wurde unter 25° gehalten. Gegen das Ende der Operation scheidet sich essigsaures Natron aus, welches durch weiteren Zusatz von Eisessig wieder gelöst wurde.

Die farblose Reactionsflüssigkeit wurde, wie beim Aethylamin angegeben, weiter behandelt. Beim Vermischen des völlig trockenen Gemenges der Sulfate mit gepulvertem Kali destillirt ganz reines, bis zum letzten Tropfen bei 31° siedendes Isopropylamin in einer Ausbeute von 70 pCt. der Theorie über.

Das Platindoppelsalz wurde in gelben, flachen Nadeln erhalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_3H_{10}N)_2PtCl_6$
Pt	36.94	36.87 pCt.

Pentylamin, $CH_3\cdots CH_2\cdots CH_2\cdots \overset{\displaystyle NH_2}{\overset{\vdots}{C}}H\cdots CH_3$. 1 Theil Methylpropylketonphenylhydrazin in 10 Theilen Alkohol wurde mit 25 Theilen $2^1/_2$procentigen Natriumamalgams und der nöthigen Menge Eisessig in kleinen Portionen versetzt und unter Kühlung tüchtig geschüttelt. Als nach kurzer Zeit bedeutende Mengen Wasserstoff entwichen, wurde das Kühlen unterlassen. Die weitere Behandlung war ganz analog der beim Aethylidenphenylhydrazin beschriebenen. Das Gemenge der Sulfate wurde zur Entfernung von geringen Mengen Harz mit Aether gewaschen und nach vollständigem Verdunsten des letzteren mit trockenem Kali vorsichtig erhitzt. Es destillirt dann das Pentylamin als wasserhelles Oel über, das nur Spuren von Anilin enthält. Die Ausbeute an diesem Producte betrug 46 pCt. der theoretischen Menge.

Zur Analyse wurde das Destillat zuerst mit Natrium behandelt und dann über Baryumoxyd destillirt. Es siedete zwischen 89 und 91° bei 755 *mm* Barometerstand. (Faden ganz im Dampf.) Für die genauere Bestimmung des Siedepunktes reichte die erhaltene Substanzmenge nicht aus.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{13}N$
C	68.66	68.96 pCt.
H	14.76	14.94 »

Die bis jetzt unbekannte Base ist ein leichtflüssiges, stark ammoniakalisch riechendes Oel, mit Wasser, Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, concentrirte Natronlauge scheidet aus ihr die Verbindung ölig ab.

Von den Salzen des Amins krystallisiren am besten das Hydrochlorat und das neutrale Oxalat.

Wird die ätherische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure versetzt, so fallen seideglänzende Nädelchen aus, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Fügt man zu der alkoholischen Lösung der Base alkoholische Oxalsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses, so fällt ein dicker, krystallinischer Niederschlag, der sich in warmem Alkohol leicht löst und daraus in Blättchen krystallisirt.

Ueberschüssige, alkoholische Oxalsäure nimmt die Verbindung sehr leicht auf. Aether fällt dann das saure Salz in Blättchen. Beide Oxalate sind in Wasser leicht löslich.

Das Platindoppelsalz des Pentylamins löst sich in Wasser, sowie in heissem Alkohol sehr leicht, etwas weniger in kaltem Alkohol. Es krystallisirt in hellgelben Nädelchen.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{14}N)_2PtCl_6$
Pt	33.33	33.33 pCt.

Oenanthylamin. Oenantholphenylhydrazin wird von Natriumamalgam und Essigsäure ziemlich langsam angegriffen. Die Reduction geht am besten vor sich zwischen 25 und 30°. Die Ausbeute betrug bei den ersten Versuchen 23 pCt. der Theorie. Die Behandlung war dieselbe, wie früher beschrieben, nur wurde die Trennung der Base vom Anilin durch Behandeln des Sulfatgemisches mit kaltem Alkohol bewerkstelligt. Derselbe lässt weitaus das meiste Anilinsulfat zurück. Das schwefelsaure Heptylamin wurde dann mit Alkali zersetzt, die Base mit Aether aufgenommen und über Baryumoxyd destillirt. Sie siedete zwischen 153 und 154°, bei 741 mm Barometerstand. Denselben Siedepunkt (153—155°) hat A. W. Hofmann[1]) für das aus Octoxylsäure gewonnene Amin angegeben, während Pelouze und Cahours und ferner Schorlemmer aus Petroleumheptan ein Amin vom Siedepunkt 142—148 resp. 145—147° erhalten haben.

Das in Wasser ziemlich schwierig lösliche Platindoppelsalz des Heptylamins ergab einen Platingehalt von 30.24 pCt., statt der berechneten 30.41 pCt.

Benzylamin. Von allen bisher untersuchten Phenylhydrazinderivaten wird das Benzylidenphenylhydrazin von Natriumamalgam und Essigsäure am schwierigsten angegriffen. Am besten verläuft die Reaction zwischen 30 und 40°. Nach dreistündiger Behandlung mit kleinen Portionen des Reductionsgemenges wurde die Flüssigkeit mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt und vom ausgeschiedenen Ausgangsmaterial abfiltrirt. Dann wurde mit Natron übersättigt und mit Wasserdampf destillirt. Das Destillat ward mit Salzsäure angesäuert und auf ein kleines Volumen eingedampft.

---

[1]) Diese Berichte XV, 772.

Zur Befreiung dieses Benzylamins, sowie der noch zu beschreibenden, hochsiedenden Basen vom beigemengten Anilin habe ich auf den Rath Hrn. Prof. Fischer's die wässerige Lösung der Sulfat- oder Chloridgemische angesäuert und unter starker Kühlung so lange mit Natriumnitritlösung versetzt, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Alkali an Aether kein Anilin mehr abgab, was mittelst der Chlorkalkreaction leicht constatirt werden kann. Unter diesen Bedingungen wird das Benzylamin sowie seine Homologen von salpetriger Säure nicht angegriffen.

Nach beendeter Reaction wird mit starkem Alkali übersättigt und die Base mit Aether ausgeschüttelt oder mit Wasserdampf destillirt.

Aus dem Benzylamin wurde das salzsaure Salz dargestellt, welches etwas über 240° schmilzt; es enthielt geringe Mengen Salmiak, welcher bei der Umwandelung in das Platindoppelsalz leicht entfernt werden kann. Das Benzylaminplatinchlorid krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, dünnen, gelben Blättern.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{10}N)_2PtCl_6$
Pt	31.19	31.19 pCt.

Phenyläthylamin, $C_6H_5---CH(NH_2)---CH_3$.

Diese Base ist bisher noch nicht beschrieben. Ihr Isomeres von der Formel $C_6H_5--CH_2--CH_2NH_2$ dagegen wurde schon auf verschiedenen Wegen, zuerst durch Reduction des Benzylcyanids von Spica erhalten.

Zur Darstellung des neuen Phenyläthylamins wurden 12 g Phenylhydrazinacetophenon in 50 g Alkohol gelöst und mit 325 g 2½procentigem Natriumamalgam und der nöthigen Menge Eisessig behandelt. Bei 35° geht die Reduction ziemlich glatt vor sich. Die Reactionsflüssigkeit wurde, wie beim Benzylamin beschrieben, weiter verarbeitet. Ich erhielt 2.3 g bei 182—185° (741 mm Barometerstand) siedender Base, was einer Ausbeute von 46 pCt. der Theorie entspricht.

Das Amin selbst ist bisher noch nicht analysirt worden. Es stellt ein eigentümlich riechendes Oel vor, welches in Wasser ziemlich löslich ist und sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch, concentrirte Natronlauge scheidet daraus die Base als Oel ab.

An der Luft zieht das Phenyläthylamin sehr begierig Kohlensäure an unter Bildung eines krystallinischen, weissen Körpers, welcher bei 96° schmilzt und bei höherer Temperatur zu sternförmig vereinigten Nadeln sublimirt.

Die Salze des Phenyläthylamins krystallisiren sehr gut, ich habe das Hydrochlorat, Sulfat, die Oxalate und das Platindoppelsalz dargestellt.

Das Hydrochlorat wird aus der ätherischen Lösung der Base durch alkoholische Salzsäure als Oel ausgefällt. Wird dies in Alkohol gelöst und mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit lange, büschelförmig vereinigte Nadeln ab, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, aber an der Luft nicht zerfliessen. Schmelzpunkt 155°.

Das Sulfat wird aus der alkoholischen Lösung der Base durch alkoholische Schwefelsäure in farblosen, sternförmig vereinigten Blättern gefällt. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich. Aus heissem Alkohol lassen sie sich gut umkrystallisiren. Schmelzpunkt 170°.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}N)_2H_2SO_4$
S	9.68	9.47 pCt.

Das neutrale Oxalat fällt als dichter, weisser, krystallinischer Niederschlag aus, wenn die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Oxalsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses derselben versetzt wird. Dasselbe ist auch in heissem Alkohol schwer löslich, löst sich dagegen äusserst leicht in Wasser. Aus heissem, ganz wenig verdünntem Alkohol krystallisirt es in glänzenden, flachen Nadeln.

Ueberschüssige, alkoholische Oxalsäure nimmt das Salz sehr leicht auf. Aus dieser Lösung fällt Aether das saure Oxalat in farblosen Blättchen.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{12}N)_2PtCl_6$
Pt	29.90	29.85 pCt.

Phenylpropylamin. 20 g Zimmtaldehydphenylhydrazin wurden in 300 g Alkohol unter Erwärmen gelöst, auf 30° abgekühlt und mit 50 g Eisessig versetzt. Unter Vermeidung zu starker Erwärmung wurden nun 700 g 2½procentiges Natriumamalgam in Portionen von 10—20 g eingetragen und kräftig geschüttelt. Als sich nach einiger Zeit essigsaures Natron ausschied, setzte ich noch 20 g Eisessig zu.

Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde mit Natron übersättigt und nach Abdampfen des Alkohols die Base durch längeres Einleiten von Wasserdampf übergetrieben. Das Destillat wurde eingeengt und, wie beschrieben, das Anilin mit salpetriger Säure entfernt. Nach dem Uebersättigen mit Alkali nahm Aether ein tiefbraunes Oel auf, welches zur Reinigung in das Oxalat übergeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurde die alkoholische Lösung des Oels mit alkoholischer Oxalsäure genau neutralisirt. Es fällt das neutrale Oxalat krystallinisch aus und kann mit Aether gewaschen werden. Ich erhielt so 4.3 g rein weisses Salz, d. i. 30 pCt. der berechneten Menge.

Dasselbe wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Aether überschichtet, dann vorsichtig concentrirtes Alkali unter stetigem Schütteln zugegeben; so wird eine nur ganz wenig gefärbte Lösung der Base erhalten, welche mit Aetzkali getrocknet wurde. Nach Abdunsten des Aethers wurde die Verbindung über Baryt destillirt. Sie siedete bis fast zum letzten Tropfen bei 215—216° (uncorr.; 752 mm Barometerstand).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N$
C	80.39	80.00 pCt.
H	9.57	9.63 »

Das Phenylpropylamin zieht an der Luft rasch Kohlensäure an und erstarrt zu einer weissen, krystallinischen Masse. In kaltem Wasser ist die Base nicht sehr leicht löslich, sie mischt sich dagegen mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Beim Kochen derselben verflüchtigt sich die Base leicht unter Verbreitung eines äusserst stechenden Geruchs.

Bei Gegenwart von Alkali färbt sich die Verbindung an der Luft sehr rasch braun.

403. J. Bongartz: Ueber Verbindungen der Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren mit der Thioglycolsäure und der Thiacetsäure.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Ferd. Tiemann.)

Die Mittheilungen von E. Baumann [1]) über Verbindungen von Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren mit Merkaptanen, welche theils einfache Additionsproducte darstellen, theils Körper, welche sich unter Austritt von Wasser bilden, gaben Veranlassung, die Reactionsfähigkeit der Repräsentanten obiger Körperklassen auch gegen andere, die HS-Gruppe enthaltende Verbindungen zu prüfen. Dass derartige Körper, wie die Thioglycolsäure, Thiacetsäure und Xanthogensäure leicht mit der Brenztraubensäure Verbindungen eingehen, hat Baumann früher schon angedeutet [1]).

Als Hauptresultat dieser Versuche ergab sich, dass von allen, bis jetzt zur Untersuchung gelangten, die HS-Gruppe enthaltenden Verbindungen, die Thioglycolsäure die stärkste Reactionsfähigkeit zeigt. Diese Säure tritt noch leichter als die eigentlichen Merkaptane mit Alde-

[1]) Diese Berichte XVIII, 258 und 883.

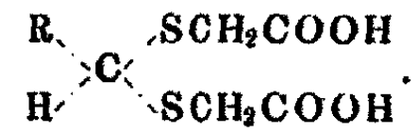
hyden, Ketonen und Ketonsäuren in Verbindung, während mit der Thiacetsäure die den oben erwähnten Körpern analog zusammengesetzten Substanzen wesentlich schwerer erzielt werden.

Im Folgenden eine kurze Beschreibung der bis jetzt erhaltenen Verbindungen gebend, behalte ich mir die ausführliche Mittheilung über dieselben für später vor.

Aldehyde und Thioglycolsäure, Dithioaldehydessigsäuren.

Von allen die C=O-Gruppe enthaltenden Körpern, treten am leichtesten die Aldehyde mit der Thioglycolsäure in Reaction. Wird die Thioglycolsäure in möglichst wasserfreiem Zustande angewendet, so resultiren in vielen Fällen schon beim Stehen des Gemisches unter allmäliger Wärmeentwicklung und gleichzeitigem Wasseraustritt Verbindungen, in anderen Fällen genügt es, die Reaction durch schwaches Erwärmen, kurzes Einführen von trockenem Salzsäuregas oder Versetzen mit etwas trockenem Chlorzink einzuleiten. Bei Anwendung von wasserhaltiger Thioglycolsäure wird die Reaction je nach dem Wassergehalte entweder verzögert, oder sie tritt gar nicht ein. In allen Fällen gelingt die Vereinigung bei nicht zu grossem Wassergehalte der Thioglycolsäure leicht, entweder durch längeres Einleiten von trockenem Salzsäuregas, wobei starke Erwärmung auftritt, oder durch Versetzen mit geschmolzenem Chlorzink, wobei die Vereinigung unter allmäliger Wärmeentwicklung vor sich geht. Durch die oft plötzlich eintretende starke Erwärmung beim Durchleiten von Salzsäuregas kann es mitunter nicht vermieden werden, dass selbst bei starker Abkühlung des Gemisches tiefergreifende Wasserabspaltungen eintreten, wobei schmierige Massen resultiren, aus welchem Grunde die Behandlung mit Chlorzink ersterem Verfahren vorzuziehen ist.

Die allgemeine Formel für diese Verbindungen ist:



Man bezeichnet sie wohl zweckmässig als Dithioaldehydessigsäuren. Die Verbindung aus Benzaldehyd und Thioglycolsäure ist demnach Dithiobenzaldehydessigsäure oder Dithiobenzylidenessigsäure zu benennen. Die Körper sind starke zweibasische Säuren. Für die Untersuchung am geeignetsten sind die aus Aldehyden der aromatischen Reihe dargestellten Verbindungen, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser leicht gereinigt werden können. Die Dithiobenzaldehydessigsäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in farblosen Nadelaggregaten vom Schmelzpunkt 123—124°.

Die Dithiozimmtaldehydessigsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Blättchen, welche den Schmelzpunkt 145—146° besitzen.

Die Dithioorthooxybenzaldehydessigsäure bildet undeutliche Krystalle, welche bei 151—152° schmelzen.

Die Dithiometanitrobenzaldehydessigsäure krystallisirt aus Wasser in wenig ausgeprägten, farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 134 bis 135°, während die Paranitroverbindung aus heissem Wasser in glänzenden, etwas gelblich gefärbten Blättchen krystallisirt, welche den Schmelzpunkt 164—165° besitzen.

Ketone und Thioglycolsäure, Dithioketonessigsäuren.

Diese Verbindungen entstehen nur beim Behandeln des Gemisches der Componenten mit trockenem Chlorzink oder trockenem Salzsäuregas. Im ersteren Falle geht die Wasserabspaltung allmälig und ohne bedeutende Wärmeentwicklung vor sich, im letzteren Falle jedoch rascher und unter bedeutender Erwärmung. Bei Benzophenon konnte eine Vereinigung durch Salzsäuregas nicht erzielt werden.

Die allgemeine Formel für diese Klasse von Verbindungen ist:

$$\begin{matrix} R & & SCH_2COOH \\ & \rangle C \langle & \\ R' & & SCH_2COOH \end{matrix},$$

sie werden im Folgenden als Dithioketonessigsäuren bezeichnet werden. Sie bilden starke zweibasische Säuren. Die der Fettreihe angehörenden Verbindungen sind im Gegensatze zu denen der aromatischen Reihe in Wasser leicht löslich.

Die Dithioacetonessigsäure krystallisirt aus Chloroform beim Verdunsten in wasserhellen Krystallen vom Schmelzpunkt 133—135°.

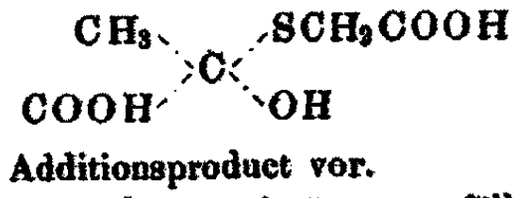
Die Dithioacetophenonessigsäure krystallisirt aus Aether beim langsamen Verdunsten in grossen, farblosen, büschelförmigen Krystallnadeln. Sie schmilzt bei 138—139°.

Die Dithiobenzophenonessigsäure, welche nur durch Behandeln des Gemisches mit Chlorzink bei circa 100° erhalten werden konnte, schmilzt bei 163—164° und bildet aus der ätherischen Lösung beim Verdunsten farblose, undeutliche Krystalle.

Ketonsäuren und Thioglycolsäuren, Dithioketonsäureessigsäuren.

Mischt man Brenztraubensäure mit Thioglycolsäure, so tritt ziemlich starke Erwärmung ein. Nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle aus, welche mit wasserfreiem Aether gewaschen und aus heissem, wasserfreiem Aether umkrystallisirt wurden.

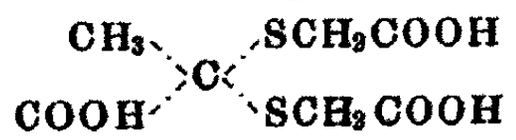
Die so erhaltenen farblosen, wenig ausgeprägten Krystalle besitzen den Schmelzpunkt 109—110° und die Zusammensetzung:



Es liegt mithin ein Additionsproduct vor.

Die Thiobrenztraubensäureessigsäure zerfällt mit Wasser besonders beim Erwärmen wieder in ihre Componenten, sie zeigt somit das allgemeine Verhalten der Additionsproducte von Merkaptanen mit der Brenztraubensäure. Beim Durchleiten von Salzsäuregas durch die auf dem Wasserbade sich verflüssigende Verbindung, geht dieselbe unter Abspaltung von Wasser und Brenztraubensäure in die Dithiobrenztraubensäureessigsäure über, ganz analog der Bildung der α-Dithiophenylpropionsäure aus der α-Thiophenyl-α-oxypropionsäure [1]). Leichter lässt sich die Verbindung darstellen durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in das Gemisch der Componenten, wobei starke Erwärmung auftritt, oder durch Behandeln mit Chlorzink, wobei die Vereinigung allmälig und ohne grosse Wärmeentwicklung vor sich geht.

Die Dithiobrenztraubensäureessigsäure



ist eine starke dreibasische Säure, welche in Wasser leicht löslich ist, sie bildet farblose Krystallkrusten vom Schmelzpunkte 159—160°.

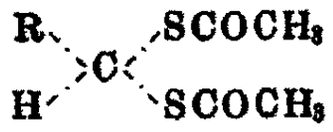
Aldehyde und Thiacetsäure, Dithioacetylbenzaldehyde.

Beim Mischen von Benzaldehyd mit Thiacetsäure tritt merkliche Erwärmung ein, das Gemisch bleibt jedoch nach wochenlangem Stehen flüssig. Es scheint, dass hierbei zunächst ein Additionsproduct entsteht, welches jedoch nicht isolirt werden konnte. Leitet man durch das Gemisch trockenes Salzsäuregas, so tritt von neuem Erwärmung ein, nach dem Erkalten erstarrt dasselbe unter Ausscheidung von Krystallen, welche zwischen Filtrirpapier abgepresst und mehrere Mal aus heissem Aether umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute beträgt jedoch im maximum nur 10 pCt. von der Theorie, während bei den vorhin beschriebenen Verbindungen nahezu quantitative Ausbeuten erzielt wurden, selbst bei Verwendung von Chlorzink erhöht sich die Ausbeute nicht. Es scheint hierbei entweder eine weitergehende Condensation einzutreten, oder es bilden sich Producte aus der Thiacetsäure durch Vereinigung von zwei oder mehreren Mole-

---

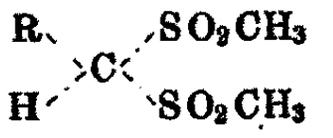
[1]) E. Baumann, Diese Berichte XVIII, 264.

külen unter Wasserabspaltung, weitere Versuche werden hierüber noch angestellt. Die allgemeine Formel für diese Verbindungen aus Aldehyden und Thiacetsäure ist:



Der Dithioacetyl-benzaldehyd bildet, aus heissem Aether krystallisirt, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 147—148°.

Ueber Eigenschaften und allgemeine Reactionen der aufgezählten Reihen von Verbindungen werde ich später ausführlich berichten und möchte hier nur noch Versuche anführen, welche zur Ermittlung der Oxydationsproducte jener Körper angestellt wurden, um wie Escales und Baumann[1]) zu Disulfonen zu gelangen. Es zeigte sich, dass die von mir dargestellten Substanzen gegen Oxydationsmittel ein verschiedenes Verhalten zeigen. In allen Fällen, wo eine glatte Oxydation möglich ist, findet Abspaltung von Kohlensäure statt, wie bei der Oxydation der *α*-Thiophenylpropionsäure[1]), und es entstehen indifferente Disulfone. Diese Art der Oxydation ist bis jetzt nur bei den Aldehydderivaten unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaassregeln gelungen. Die allgemeine Formel für diese Disulfone ist:



Dieselben bilden sich nur beim Behandeln der Dithioaldehydessigsäuren mit ganz verdünnter Permanganatlösung 1 : 500—600.

In concentrirter Lösung des Permanganats tritt immer unter Bildung von Schwefelsäure und der Säure des betreffenden Aldehyds eine vollständige Spaltung des Moleküls ein.

Das Dimethylsulfon des Benzylidens $C_6H_5---CH(SO_2CH_3)_2$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 162—163°.

Das Dimethylsulfon des Metanitrobenzylidens

$$C_6H_4NO_2---CH(SO_2CH_3)_2$$

schmilzt bei 181—182°, die Paraverbindung bei 239—240°.

Freiburg i. B., Laboratorium des Professors Baumann, den 2. Juli 1886.

[1]) Escales und Baumann, Diese Berichte XIX, 1796.

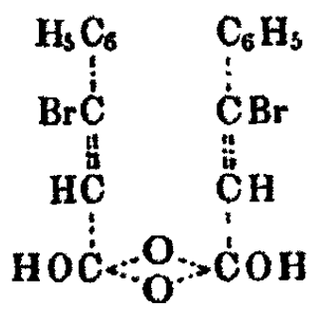
404. E. Erlenmeyer: Zur Isomerie in der Zimmtsäurereihe.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

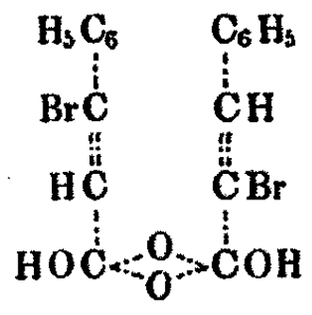
Die Mittheilung von A. Michael und G. M. Browne (Diese Berichte XIX, 1378) veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Die Addition von Bromwasserstoffsäure an Phenylpropiolsäure habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Hans Stockmeier schon im Jahre 1882 in München ausgeführt [1]).

Wir haben zunächst eine den Bromzimmtsäuren isomere Säure vom Schmelzpunkte 153.5° C. bekommen, die beim Behandeln mit Sodalösung Phenylacetylen, β-Bromstyrol ($C_3H_5 . CBr{=}CH_2$) und Phenylpropiolsäure lieferte. Mit concentrirter Schwefelsäure und darauf mit Wasser wurden Benzoylessigsäure und Bromacetophenon erhalten. Durch Bromwasserstoffsäure in der Wärme wurde die Säure unter Bildung von Acetophenon und wenig Phenyläthylaldehyd zersetzt. Wenn aber die bei 153.5° C. schmelzende Säure in Eisessiglösung bei 0° C. mit Bromwasserstoff gesättigt wird, so entsteht eine bei 159° bis 160° C. schmelzende isomere Säure, welche beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure auch Acetophenon und Phenyläthylaldehyd, den letzteren aber in grösserer Menge als die bei 153.5° C. schmelzende Säure, liefert.

Nach meiner Ansicht sind die beiden Säuren polymere Bromzimmtsäuren, die erstere halte ich für eine Combination von 2 Molekülen β-Bromzimmtsäure, die letztere für eine solche von 1 Molekül β- mit 1 Molekül α-Bromzimmtsäure, wie folgende Formeln versinnlichen, die auch schon in der Dissertation des Hrn. Stockmeier angeführt sind:



Schmelzpunkt 153.5° C.



Schmelzpunkt 159—160° C.

Die Doppelt-β-Bromzimmtsäure wurde unter dem Einflusse von Bromwasserstoff in die intermediäre β-Bromzimmtsäure-α-Bromzimmtsäure übergeführt.

---

[1]) In der Inaugural-Dissertation des Hrn. Hans Stockmeier (Nürnberg 1883) ist darüber berichtet; ein Exemplar dieser Dissertation habe ich am 28. Juni d. J. Hrn. A. Michael zugeschickt.

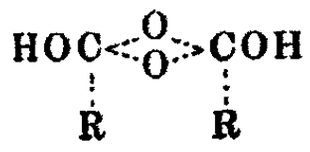
Michael und Browne haben bei der Behandlung von Phenylpropiolsäure mit Bromwasserstoff zwei Säuren erhalten, von welchen sie aber nur die eine genauer beschreiben, und es scheint mir fast, dass diese die β-Bromzimmtsäure-α-Bromzimmtsäure und die nur angedeutete die Doppelt-β-Bromzimmtsäure ist.

Ich habe bisher die Untersuchungen »über einige Derivate der Zimmtsäure«, welche ich in den Jahren 1881 und 1882 in Gemeinschaft mit Hrn. Stockmeier ausgeführt, noch in keiner Fachzeitschrift veröffentlicht, weil ich noch sehen wollte, ob es nicht möglich ist, die intermediäre Säure vollständig in die Doppelt-α-Bromzimmtsäure überzuführen, und ob sich nicht Bedingungen finden lassen, unter welchen sich die Doppeltsäuren in ihre einfachen Componenten spalten lassen.

Auch wollte ich das Verhalten der verschiedenen Bromzimmtsäuren, besonders der intermediären bezw. der Doppelt-α-Säure, gegen Schwefelsäure noch genauer studiren, ob sich dabei nicht Phenylbrenztraubensäure gewinnen lässt. Da die bisher angestellten Versuche kein entscheidendes Resultat ergeben haben, so muss ich mich für heute auf die obigen kurzen Angaben beschränken, hoffe aber, bald noch weitere Mittheilungen machen zu können.

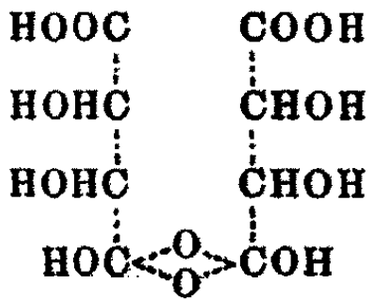
Zum Schlusse seien mir noch einige Bemerkungen in Betreff der von A. Michael angenommenen Alloisomerie gestattet [1]).

Es scheint mir möglich, eine Anzahl von Isomeriefällen bei Carbonsäuren, wie auch die Bildung von sauren Salzen einbasischer Carbonsäuren mit der Annahme zu erklären, dass bei den Carbonsäuren ebenso wie bei den Aldehyden — die Carbonsäuren sind ja nichts anderes als Hydroxyaldehyde — Polymerisationen vorkommen, sowie, dass auch zwei (oder mehr) Moleküle verschiedener Säuren zu grösseren chemischen Molekülen zusammentreten können:

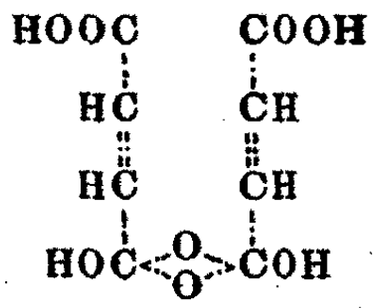


Als ich diese Annahme (Diese Berichte III, 342) zuerst machte, wies ich schon darauf hin, dass sich mit ihr sowohl die Margarinsäure, Benzoëzimmtsäure, vielleicht Elaïdinsäure, als auch die Traubensäure und vielleicht Maleïnsäure erklären oder verstehen lassen. Die Traubensäure ist gewiss ein solches Doppelmolekül aus Rechts- und Linksweinsäure, die Fumarsäure gewiss aus zwei Molekülen Maleïnsäure zusammengesetzt:

[1]) Vergl. auch diese Berichte XIX, 1384.

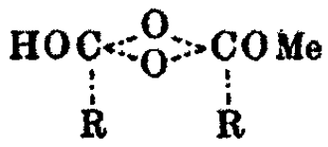


Traubensäure



Fumarsäure

Vielleicht lässt sich mit dieser Annahme auch ein Theil der merkwürdigen Isomerien verschiedener Glieder der Acrylsäurereihe und ihrer Substitutionsproducte erklären. Ebenso lässt sich die Existenz saurer Salze einbasischer Carbonsäuren mit dieser Annahme leicht verstehen:



Es will mir scheinen, dass durch meine Annahme doch wenigstens die Möglichkeit gegeben ist, scheinbar abnorme Isomeriefälle und sonstiges scheinbar abnormes Verhalten von Carbonsäuren chemisch zu erklären, während durch die Annahme der Alloisomerie von A. Michael nur eine neue Bezeichnung eingeführt wird, die erklären soll, dass es gewisse chemische Verhältnisse giebt, welche wir nicht chemisch zu erklären im Stande sind.

Frankfurt a./M., den 7. Juli 1886.

405. V. v. Richter: Notiz.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Mittheilung »über den sogenannten kritischen Druck der festen Substanzen« (Diese Berichte S. 1057) habe ich einige Bestimmungen der Dampfdrucke von Quecksilberchlorid und Jod angeführt, um damit zu bestätigen, dass die Substanzen im festen Aggregatzustande (ebenso wie im flüssigen) bestimmte, dem äusseren Druck entsprechende Siedetemperaturen besitzen: Die HH. Prof. W. Ramsay und S. Joung vom University College in Bristol benachrichtigen mich nun, dass sie schon früher (Philosophical Transactions of the Royal Society 1884, S. 37 und 431; ferner Philosophical Magazine 1886, S. 45) vollständige

Messungen der Dampfdrucke von Eis und Wasser, ferner von Essigsäure, Benzol und Campher im festen und flüssigen Aggregatzustande gegeben haben und hierbei zur völligen Bestätigung der theoretischen Ableitungen von James Thomson gelangt sind, nach welchem die Dampfdrucke der Substanzen im festen Zustande kleiner sind, als im flüssigen Zustande bei derselben Temperatur. Ferner theilen dieselben mir mit, dass ihre das Jod und Brom betreffenden Untersuchungen im nächsten Heft des Journal of the chemical Society erscheinen werden.

Auf Wunsch und im Einverständniss mit den HHrn. W. Ramsay und S. Joung erlaube ich mir solches zur Kenntniss der deutschen chemischen Gesellschaft zu bringen.

---

406. W. Staedel und H. Bauer: Ueber Methylirung des *m*-Nitroanilins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns, in Gemeinschaft mit H. Reinhardt [1]), gezeigt, dass unter Anwendung der Bromhydrate aromatischer Amine, deren Methylirung bezw. Aethylirung bei erheblich niedrigerer Temperatur möglich ist, als bei Anwendung der Chlorhydrate. Nach dem damals beschriebenen Verfahren sind bereits zahlreiche Methylirungen aromatischer Amine im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden und werden die dabei erhaltenen Resultate seiner Zeit mitgetheilt werden. Im Nachstehenden beschränken wir uns auf einen Bericht über unsere Versuche mit *m*-Nitroanilin, den wir mit Rücksicht auf die jüngsten Veröffentlichungen von A. Groll [2]) und E. Nölting [3]), sowie von E. Nölting und Th. Stricker [4]) nicht länger zurückhalten wollen, da wir bereits seit einem Jahre in dem Besitz der meisten mitzutheilenden Resultate sind. Wir con-

[1]) Diese Berichte XVI, 29.
[2]) Diese Berichte XIX, 198.
[3]) Diese Berichte XIX, 545.
[4]) Diese Berichte XIX, 546.

statiren, dass unsere Beobachtungen in vollkommenster Uebereinstimmung mit denjenigen der genannten Herren sich befinden.

Erhitzt man bromwasserstoffsaures *m*-Nitroanilin einige Stunden mit Methylalkohol, so entsteht leicht das Bromhydrat des *m*-Nitrodimethylanilins und das Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromid. Letzteres wird leicht in *m*-Nitrodimethylanilin übergeführt, wenn man es mit Silberoxyd und Wasser kocht und die entstandene Lösung eindampft. Dabei bilden sich als Nebenproducte geringe Mengen von Trimethylamin und *m*-Nitrophenol. Das freie Hydroxyd, die dem Bromid entsprechende Ammoniumbase, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, bildet mit Salzsäure ein schön krystallisirendes Chlorid, welches mit Platinchlorid ein schönes Doppelsalz liefert. Durch Reduction des *m*-Nitrodimethylanilins wurde das *m*-Amidodimethylanilin erhalten, welches eine gut krystallisirende, bei 87° schmelzende Acetverbindung giebt.

Bromwasserstoffsaures *m*-Nitroanilin,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\NH_2HBr.\end{cases}$$

Trägt man fein vertheiltes *m*-Nitroanilin (1 Mol.) in kalte 45procentige Bromwasserstoffsäure (etwas mehr als 1 Mol.) rasch ein, so löst es sich unter Erwärmen schnell auf; nach dem Erkalten ist die ganze Masse zu einem Brei schöner, glänzender, blättriger Krystalle des obigen Salzes erstarrt. Die Flüssigkeit saugt man von den Krystallen ab und trocknet die Krystalle auf Thontellern. Sie sind sofort analysenrein.

0.342 g Substanz gaben 0.294 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_6N_2O_2HBr$	Gefunden
Br 36.98	36.84 pCt.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser. Seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Erhitzen theilweise; es scheidet sich *m*-Nitroanilin als grünlich-gelber, krystallinischer Niederschlag ab.

Methylirung des *m*-Nitroanilins.

Die überaus grosse Dissociationsfähigkeit des bromwasserstoffsauren *m*-Nitroanilins ist wohl die Ursache, dass sich die vollständige Methylirung desselben bereits beim Erhitzen mit überschüssigem Methylalkohol bei 100° vollzieht. Anwendung höherer Temperatur ist nicht allein nicht erforderlich, sondern geradezu schädlich. Wendet man zwei Moleküle Methylalkohol auf ein Molekül bromwasserstoffsaures *m*-Nitroanilin an, so bleibt allerdings stets etwas *m*-Nitroanilin unzersetzt, giebt man aber einen kleinen Ueberschuss, so gelingt es

leicht, alles *m*-Nitroanilin zu methyliren, freilich entsteht dann stets eine gewisse Menge des Ammoniumbromids. Handelt es sich auch um die Darstellung der tertiären Base, so verfährt man, nach unserer Erfahrung am besten so, dass man bromwasserstoffsaures *m*-Nitroanilin mit etwas mehr als drei Molekülen Methylalkohol etwa 8—10 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Dabei wird eine, im wesentlichen aus farblosen Krystallen bestehende Reactionsmasse erhalten. Wir behandelten dieselbe mit heisser, verdünnter Bromwasserstoffsäure, liessen erkalten und trennten die Krystalle von der Flüssigkeit. Erstere waren reines Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromid, aus letzterer wurde mit Ammoniak reines *m*-Nitrodimethylanilin gefällt.

Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromid,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\N(CH_3)_3Br,\end{cases}$$

krystallisirt aus Wasser, in welchem es nicht leicht löslich ist, in schönen, wohlausgebildeten, vollkommen farblosen Säulen. Es lässt sich mit Wasser kochen, ohne Zersetzung zu erleiden.

0.671 g Substanz gaben mit Silbernitrat 0.478 g Bromsilber.

Ber. für $C_9H_{13}N_2O_2Br$		Gefunden
Br	30.65	30.40 pCt.

Frisch gefälltes Chlorsilber verwandelt das in heissem Wasser gelöste Bromid rasch und vollständig in das entsprechende Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumchlorid, welches aus der heissen Lösung beim Erkalten in schönen, dem Bromid sehr ähnlichen, farblosen, säulenförmigen Krystallen anschiesst.

I. 0.624 g Substanz gaben mit Silbernitrat 0.412 g Chlorsilber,
II. 0.691 g » » » » 0.452 g »

Berechnet für $C_9H_{13}N_2O_2Cl$		Gefunden I.	II.
Cl	16.20	16.33	16.28 pCt.

Durch frisch gefälltes Silberoxyd, langsamer durch Bleioxyd und Wasser, werden das Ammoniumbromid und -chlorid zersetzt. Die entstehende, vom Brom- bezw. Chlorsilber oder -blei abfiltrirte Lösung ist stets etwas gelbroth gefärbt, sie riecht deutlich nach Trimethylamin und reagirt stark alkalisch.

Aus der Luft zieht sie rasch Kohlensäure an. Erwärmt man sie, so wird sie allmählich deutlich roth, und beim Kochen giebt sie Dämpfe von *m*-Nitrodimethylanilin aus. Um aus ihr das jedenfalls darin gelöste Ammoniumhydroxyd zu gewinnen, wurde sie zunächst wiederholt mit viel Aether durchgeschüttelt, in der Absicht, das darin

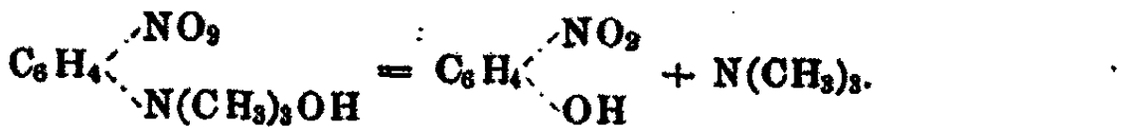
vorausgesetzte *m*-Nitrodimethylanilin, welches ohne Zweifel die gelbrothe Färbung der Lösung bedingte, zu entfernen. In der That war die mit Aether ausgeschüttelte Lösung nur noch wenig gefärbt. Sie wurde nun bei möglichst geringer Wärme eingedunstet, zuletzt über Aetzkali unter einer Glocke. Aber trotz der grössten Vorsicht gelang es nicht, ein fortschreitendes Dunklerwerden der Flüssigkeit zu vermeiden. Schliesslich erhielten wir einen mit Krystallen durchsetzten dunkelrothen Syrup. Die Krystalle wurden auf einem Thonteller von dem Syrup getrennt und erschienen dann theils schön roth, theils rein grün. Die grünen Krystalle lösten sich leicht in Wasser; ihre Menge war zu gering zur Untersuchung. Wir vermutheten anfänglich in ihnen das *m*-Nitrophenolsalz des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromids. Die rothen Krystalle waren reines *m*-Nitrodimethylanilin, der dunkelrothe Syrup endlich eine sehr concentrirte Lösung des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumcarbonats, durch darin aufgelöstes *m*-Nitrodimethylanilin roth gefärbt. Es muss noch hervorgehoben werden, dass die Lösung während des Eindunstens stets deutlich nach Trimethylamin roch. Wurde der zuletzt erhaltene rothe Syrup auf dem Wasserbade erwärmt, so vermehrte sich allem Anschein nach die Menge des darin enthaltenen *m*-Nitrodimethylanilins; es konnten wenigstens nachher neue Mengen dieses Körpers in Krystallen daraus erhalten werden.

Da die vorstehend beschriebenen Versuche mit dem vollkommen reinen Ammoniumbromid angestellt worden waren, so war durch sie bewiesen, dass sich das Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydroxyd beim Eindunsten seiner Lösung selbst bei niedriger Temperatur unter Bildung von *m*-Nitrodimethylanilin zersetzt. Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit der diese Zersetzung vor sich geht, dürfte besonders hervorzuheben sein.

Die Darstellung des Ammoniumhydroxydes wurde nach diesen Erfahrungen aufgegeben. Um jedoch zu constatiren, ob auch das Carbonat der Ammoniumbase so unbeständig sei, wurde nunmehr eine Probe ganz reinen Ammoniumbromids mit der molekularen Menge von kohlensaurem Silber und Wasser digerirt. Die Erscheinungen, welche nun beobachtet wurden, waren im wesentlichen dieselben wie vorher, jedoch war der Geruch nach Trimethylamin nur äusserst schwach; sodann wurden die oben beschriebenen grünen Krystalle nicht erhalten. Es ergiebt sich daraus, dass sich auch das kohlensaure Salz der Ammoniumbase in wässeriger Lösung beim Erwärmen unter Bildung der tertiären Base zersetzt.

Wenn oben die Vermuthung erwähnt wurde, dass die erhaltenen grünen Krystalle ein *m*-Nitrophenolsalz sein könnten, so schien dieselbe in dem Nachweise, dass *m*-Nitrophenol unter den Producten der Zersetzung des Ammoniumbromids durch Silberoxyd und Wasser sich

findet, eine Stütze zu finden. Seine Entstehung neben Trimethylamin liess sich aus der folgenden Gleichung verstehen:



Um die Realisirung dieser Gleichung zu bestätigen, wurde die durch Zersetzung des Ammoniumbromids mit feuchtem Silberoxyd entstehende Lösung in einer Retorte weit eingedampft und der Rückstand mit Salzsäure neutralisirt. Das Destillat wurde wiederholt mit Aether geschüttelt, um *m*-Nitrodimethylanilin, welches, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, in reichlicher Menge darin vorhanden war, zu entfernen, und hierauf gleichfalls mit Salzsäure neutralisirt. Diese Lösung gab beim Eindampfen noch eine nicht geringe Menge von Krystallen des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumchlorids[1]), aus deren Mutterlauge schliesslich ein Chloroplatinat dargestellt wurde. Die hierbei zuerst sich ausscheidenden Krystalle waren schön gelb und bildeten Blätter. Ihr Platingehalt entsprach vollkommen dem des Chloroplatinats des Ammoniumchlorids:

$$[C_6H_4NO_2N(CH_3)_3Cl]_2 + PtCl_4.$$

I. 0.1195 g Substanz gaben 0.0305 g Platin,
II. 0.0970 g » » 0.0250 g »

	Berechnet für $[C_9H_{13}N_2O_2Cl]_2 + PtCl_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	25.28	25.43	25.78 pCt.

Aus der Mutterlauge dieses Salzes schieden sich beim langsamen Verdunsten eine geringe Menge kleiner, aber unter der Lupe als wohlausgebildete Formen erkennbare, mit den orangerothen Octaëdern des Trimethylaminchloroplatinats übereinstimmende Krystalle aus. Ihr Platingehalt entsprach dem des letztgenannten Salzes.

0.0493 g Substanz gaben 0.0187 g Platin.

	Ber. für $[N(CH_3)_3HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	36.98	37.93 pCt.

Noch muss erwähnt werden, dass eine kleine Menge der Flüssigkeit, aus welcher diese Krystalle erhalten wurden, auf Zusatz von Natronlauge starken Trimethylamingeruch zeigte. Nach diesen Beobachtungen enthielt also das wie oben beschrieben erhaltene Destillat *m*-Nitrodimethylanilin, Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydroxyd und Spuren von Trimethylamin.

[1]) Das Vorhandensein der Ammoniumbase, aus welcher dieses Chlorid entstanden, in dem Destillate ist auffällig. Wir können allerdings nicht für ausgeschlossen erklären, dass dasselbe beim Destilliren in der Retorte übergespritzt sei, obgleich hierbei mit Vorsicht verfahren wurde.

Der oben erwähnte Destillationsrückstand musste *m*-Nitrophenol enthalten. Er wurde nach dem Neutralisiren mit Salzsäure mehrfach mit Aether geschüttelt. Die wässerige Lösung gab dann das neue Ammoniumchlorid, die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen einen gelblichen, bald krystallinisch erstarrenden, sehr geringen Rückstand. Derselbe wurde aus 10procentiger Salzsäure umkrystallisirt und gab dann Krystalle, welche denen des *m*-Nitrophenols täuschend ähnlich sehn. Da die Menge zur Analyse nicht ausreichte musste zur Identitätsbestimmung der Schmelzpunkt ausreichen. Derselbe lag, wie der des ächten *m*-Nitrophenols bei 97—98°.

Es ist somit erwiesen, dass sich Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydroxyd beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung allmälig hauptsächlich unter Bildung von *m*-Nitrodimethylanilin zersetzt, sowie dass kleine Mengen von *m*-Nitrophenol und Trimethylamin entweder hierbei oder wahrscheinlich während seiner Entstehung aus Bromid und feuchtem Silberoxyd gebildet werden.

Wenn man berücksichtigt, dass diese Umsetzung bei niederer Temperatur erfolgt, so ist die Umwandlung des Ammoniumhydroxyds in *m*-Nitrophenol und Trimethylamin um so bemerkenswerther, als durch mehrfach wiederholten Versuch constatirt ist, dass *m*-Nitrodimethylanilin das Kochen mit verdünnten Alkalien verträgt, ohne in ähnlichem Sinne zersetzt zu werden.

m-Nitrodimethylanilin

bildet sich, wie vorstehend gezeigt wurde, sehr leicht aus dem Hydroxyd der quaternären Base. Rasch und vollständig erreicht man diese Zersetzung durch kurzes Erhitzen der wässerigen Lösung des Hydroxyds auf 150°. Eine mit dieser Lösung zur Hälfte gefüllte Röhre zeigte sich nach 2stündigem Erhitzen auf 150° und Erkalten mit den prachtvollen, rothen Krystallen ganz reinen *m*-Nitrodimethylanilins erfüllt. Den Angaben des Hrn. A. Groll über diese Verbindung haben wir nur hinzuzufügen, dass dieselbe mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist und aus Benzol, besser aus Aether in prachtvollen, grossen, monoklinen Krystallen erhalten wird.

Die nachfolgende Krystallmessung wurde von Hrn. stud. chem. Anton Keller ausgeführt. Derselbe macht darüber folgende Angaben:

Krystallsystem: monoklin.

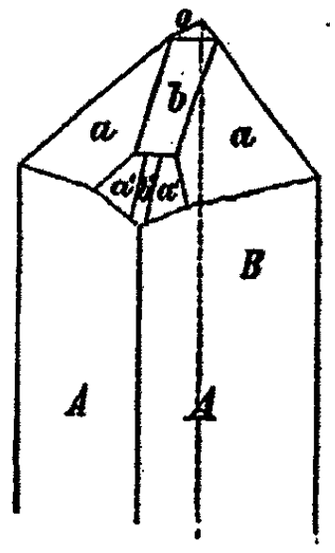
Neigung der Klinodiagonale 59° 9'.

$$\breve{a} : \bar{b} : \dot{c} = 0.9123 : 1 : 0.6758.$$

Formen	∞P A u. B;	P a;	oP o
	b	b'	a'
	$\infty \breve{P}$;	$\infty \dot{P}$;	mPn

Krystalle lang säulenförmig nach A. Spaltbarkeit: unvollkommen.

$A:A = 103^0\,48'$
$A:a = 120^0\,28'$
$a:a = 113^0\,41'\,30''$
$A:B = 76^0\,12'$ (berechnet $76^0\,32'$)



[Die Flächen waren höchst uneben, daher konnten keine genauen Winkel erhalten werden.]

Den Schmelzpunkt fanden wir bei 59—60°.

Die Analyse ergab:

0.306 g Substanz 0.649 g Kohlensäure 0.172 g Wasser.

	Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C	57.83	57.84 pCt.
H	6.02	6.14 »

m-Amidodimethylanilin.

m-Nitrodimethylanilin wird von Zinn und Salzsäure leicht reducirt. Das entstehende Chlorostannat ist leicht löslich. Nach Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung erhält man ein salzsaures *m*-Amidodimethylanilin,

$$C_6H_4NH_2N(CH_3)_2HCl,$$

in schönen, prismatischen Krystallen. Die daraus abgeschiedene Base ist flüssig und erstarrt bei —20° noch nicht. Ihren Siedepunkt fanden wir bei 258°. Das daraus mit Acetanhydrid gebildete Acet-*m*-amidodimethylanilin, $C_6H_4 <^{NHC_2H_3O}_{N(CH_3)_2}$, krystallisirt aus verdünntem Weingeist in sehr schönen Nadeln vom Schmelzp. 87°. Die Analyse des Chlorhydrates und der Acetverbindung ergaben:

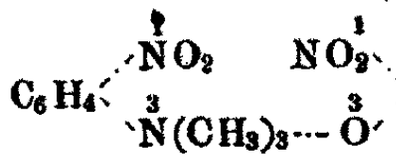
I. 0.3435 g Chlorhydrat gaben mit Silbernitrat 0.472 g Chlorsilber.
II. 0.4800 g » » » » 0.648 g »

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2 2HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	33.65	33.60	33.40 pCt.

I. 0.1136 g Acetverbindung gaben 0.2833 g Kohlensäure und 0.0925 g Wasser.
II. 0.1730 g Acetverbindung gaben 0.4287 g Kohlensäure und 0.1214 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	67.41	68.02	67.57 pCt.
H	7.86	9.00	7.77 »

m-Nitrophenolsalz des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumhydroxyds.



$$C_6H_4(NO_2)^1N(CH_3)_3\cdots O^3C_6H_4(NO_2)^1 + 3H_2O.$$

Um die früher erwähnte Vermuthung zu bestätigen, dass die bei Zersetzung des Trimethyl-*m*-nitrophenylammoniumbromids durch Silberoxyd und Eindampfen der Lösung in kleiner Menge entstandenen grünen Krystalle das oben genannte Salz seien, wurde aus dem Bromid in der Kälte mit Silberoxyd und Wasser die freie Ammoniumbase dargestellt und dieselbe sofort mit der äquivalenten Menge von *m*-Nitrophenol vermischt. Beim Stehen schieden sich grosse, schöne, orangerothe Tafeln des obigen Salzes aus, welche in Wasser ohne jede Zersetzung ziemlich leicht löslich waren und bei 62° schmolzen.

Ihre Analyse ergab:

I. 0.1475 g Substanz gaben 0.2610 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.
II. 0.1450 g » » 0.2548 g » » 0.0940 g »
III. 0.3440 g » » 33.5 ccm Stickstoff bei 17° und 750 mm
VI. 0.4108 g » » 41.5 ccm » » 20° » 750 mm.

	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3O_5 + 3H_2O$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	48.25	47.93	47.83	—	—	pCt.
H	6.19	7.00	7.20	—	—	»
N	11.26	—	—	10.82	11.14	»

Es ist somit der Beweis geliefert, dass die erwähnten grünen Krystalle nicht das vermuthete Salz darstellen. Ihre Natur bleibt vorläufig noch in Frage.

407. W. Staedel: Entmethylirung tertiärer, aromatischer Amine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren hatte ich anlässlich einer Untersuchung über die Einwirkung von Phenacylbromid, $C_6H_5COCH_2Br$, auf Dimethylanilin Gelegenheit wahrzunehmen, dass sich das bromwasserstoffsaure Dimethylanilin bereits bei 150°, wenn auch langsam und sehr unvollständig, zu Monomethylanilinbromhydrat und Trimethylphenylammoniumbromid umsetzt. Bekannt ist, dass das salzsaure Dimethylanilin bei so niederer Temperatur unverändert bleibt. Angesichts der Thatsache, dass Acetylchlorid auf tertiäre Amine bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung ist, Benzoylchlorid, wie O. Hess vor kurzer Zeit[1]) fand, erst bei 190° auf Dimethylanilin entmethylirend einwirkt, dürfte die Beobachtung, dass Acetylbromid auf tertiäre Amine bei gewönlicher Temperatur heftig und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung reagirt, immerhin interessant genug sein, um den Fachgenossen in einer besonderen Mittheilung bekannt gegeben zu werden, insofern sie im Zusammenhang mit der Eingangs erwähnten Zersetzung des Dimethylanilinbromhydrates einen bemerkenswerthen Unterschied der Bromide und Cloride zu erkennen giebt.

Methylacetanilid aus Dimethylanilin.

Mischt man rasch 2 Theile reines Dimethylanilin mit 1 Theil ganz reinen Acetylbromids bei gewöhnlicher Temperatur, so erwärmt sich die Masse stark und kann die Temperatur bis auf 70° steigen. Nach kurzer Zeit ist die Reaction beendet, die Masse kühlt sich ab und erstarrt vollständig zu Krystallen. Dieselben lösen sich theilweise in Wasser, theilweise in Aether. Beide Lösungen geben nach dem Verdunsten Krystalle; die wässerige Lösung solche von Trimethylphenylammoniumbromid, die ätherische von Methylacetanilid, letztere ganz genau von der charakteristischen Form, wie sie A. W. Hofmann s. Z. beschrieben hat, und vom Schmelzpunkt 101°. Die Analyse ergab:

0.2500 g Substanz gaben 0.673 g Kohlensäure und 0.155 g Wasser.

Die Formel $C_6H_5N{<}^{CH_3}_{C_2H_3O}$ verlangt		Gefunden
C	72.48	73.20 pCt.
H	7.37	7.32 »

[1]) Diese Berichte XVIII, 685.

Die Reaction verlief somit nach der Gleichung:

$$2C_6H_5N(CH_3)_2 + C_2H_3OBr = C_6H_5N(CH_3)_3Br + C_6H_5N{<}^{CH_3}_{C_2H_3O}.$$

Methylacet-*m*-chloranilid aus Dimethyl-*m*-chloranilin.

Werden Dimethyl-*m*-chloranilin (2 Mol.) und Acetylbromid (1 Mol.) mit einander vermischt, so tritt lebhafte Erwärmung ein, die Reaction wird durch Erwärmen auf 70° schliesslich beendet. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch, dieselbe lässt sich durch Wasser theilweise aufnehmen. Am besten schüttelt man sie mit Wasser und Aether, wodurch alles gelöst wird. Die wässerige Lösung schied nach dem Verdunsten schöne, säulenförmige Krystalle des Trimethyl-*m*-chlorphenylammoniumbromids aus, die ätherische Lösung hinterliess dagegen einen flüssigen Rückstand, der bei der Destillation zum grössten Theil über 245° siedete. Dieses Destillat erstarrte leicht zu schönen, tafelförmigen Krystallen, welche abgepresst und aus Benzol, in dem sie sehr leicht löslich sind, umkrystallisirt den Schmelzpunkt 92.5° zeigten. Sie bestanden aus Methylacet-*m*-chloranilid, wie die Analyse bewies.

0.1615 g Substanz gaben 0.3522 g Kohlensäure und 0.0863 g Wasser.

Ber. für $C_6H_4ClNCH_3C_2H_3O$		Gefunden
C	59.40	59.44 pCt.
H	5.45	5.87 »

Die Reaction war nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$2C_6H_4ClN(CH_3)_2 + C_2H_3OBr = C_6H_4ClN(CH_3)_3Br + C_6H_4ClN{<}^{CH_3}_{C_2H_3O}.$$

Nach diesen Erfahrungen schien es wichtig zu constatiren, ob sich die Fähigkeit des Acetylbromids, Alkyl aus tertiären, aromatischen Aminen abzulösen, auch auf Aethylverbindungen erstrecke; es wurden deshalb versucht darzustellen:

Aethylacetanilid aus Diäthylanilin.

In gleicher Weise verfahrend wie bei den vorigen Versuchen, wurde ein dem früheren vollkommen analoges Resultat erzielt. Die Agentien wirken unter Wärmeentwicklung auf einander; die Masse erstarrt nach dem Erkalten zu Krystallen. Dieselben werden wie vorher beschrieben verarbeitet. Die Producte waren Triäthylphenylammoniumbromid und Aethylacetanilid. Letztes namentlich wurde in den so sehr charakteristischen Krystallen vom Schmelzpunkt

54.5°, welche ich früher[1]) beschrieben habe, erhalten. Die Analysen ergaben:

1) Triäthylphenylammoniumbromid.

0.2287 g Substanz gaben 0.1859 g Bromsilber.

Ber. für $C_6H_5N(C_2H_5)_3Br$		Gefunden
Br	34.88	34.54 pCt.

2) Aethylacetanilid.

I. 0.1618 g Substanz gaben 0.4395 g Kohlensäure und 0.1338 g Wasser.

II. 0.1732 g Substanz gaben 0.4709 g Kohlensäure und 0.1271 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5NC_2H_5C_2H_3O$	Gefunden I.	II.
C	73.61	74.35	74.14 pCt.
H	7.97	9.14	8.14 »

Die Reaction war somit verlaufen nach der Gleichung:

$$2C_6H_5N(C_2H_5)_2 + C_2H_3OBr = C_6H_5N(C_2H_5)_3Br + C_6H_5N{<}^{C_2H_5}_{C_2H_3O}.$$

Die vorstehend beschriebenen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Alexander Dingeldey ausgeführt.

---

408. W. Staedel: Darstellung der Phenylessigsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Von den zahlreichen Bildungsweisen der Phenylessigsäure können für die Gewinnung grösserer Mengen wohl nur die von Cannizzaro[2]) entdeckte Umwandlung des Benzylcyanids und die von Spiegel[3]) beschriebene Zersetzung der Phenylchloressigsäure durch Zinkstaub in Betracht kommen. Nach Spiegel wird aus Benzaldehyd, Cyankalium und Salzsäure quantitativ das Nitril der Mandelsäure erhalten; dieses wird mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure 2 Stunden auf 130—140° erhitzt und die hierbei entstandene Phenylchloressig-

---

[1]) Diese Berichte XVI, 30.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 96, 246.

[3]) Diese Berichte XIV, 239.

säure in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub in der Kälte, unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, zu Phenylessigsäure reducirt. »Bei dem billigen Preise, zu welchem das Bittermandelöl auf den Markt kommt, eignet sich diese Methode für die Darstellung von Phenylessigsäure und ist bei dem glatten Verlaufe aller Reactionen der umständlichen Gewinnung aus Benzylchlorid vorzuziehen«.

Bedenkt man, dass die Verseifung des Benzylcyanids zu Phenylessigsäure nach den seither gebräuchlichen Methoden keineswegs sehr rasch verläuft, so muss man dieser Bemerkung Spiegel's zustimmen. So soll man nach Thomas Maxwell [1]) Benzylcyanid mit der doppelten Gewichtsmenge englischer Schwefelsäure erhitzen und, sobald Reaction eintritt, die ganze Masse in kaltes Wasser giessen, um zunächst auf diese Weise das Amid der Phenylessigsäure zu gewinnen, welches dann durch Kochen mit Natronlauge, bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, zersetzt werden soll.

Einfacher verfährt W. Mann [2]), welcher die durch dreistündiges Kochen von Benzylchlorid mit Cyankalium, Alkohol und Wasser dargestellte alkoholische Lösung des rohen Benzylcyanids destillirt und nun alles bis 236° übergehende mit wässriger, sehr concentrirter Kalilauge 5 Stunden lang kocht; aus der Reactionsmasse wird der Alkohol verjagt, die erhaltene Salzmasse in der eben ausreichenden Menge Wasser gelöst und durch Salzsäure zersetzt. Sowohl Maxwell als Mann machen keine Angaben über die nach ihrem Verfahren zu erzielenden Ausbeuten. Ihre Verfahren sind nicht gerade umständlich und liefern eine reine Säure, doch ist die Verseifung des Cyanids immerhin eine zeitraubende Arbeit.

Im höchsten Grade einfach aber gestaltet sich die Darstellung der Phenylessigsäure, wenn man sich zur Zersetzung des Benzylcyanids des von H. Beckurts & R. Otto [3]) zur Umwandlung der Nitrile in Säuren empfohlenen Gemisches von englischer Schwefelsäure mit wenig Wasser bedient.

Ich habe nach diesem Verfahren während der letzten fünf Jahre häufig Phenylessigsäure von den Practicanten meines Laboratoriums als Uebungspräparat darstellen lassen.

Zu diesem Zwecke wurde Benzylchlorid, im Wesentlichen nach dem von Mann beschriebenen Verfahren, in Benzylcyanid umgewandelt und von dem Reactionsproducte die zwischen 210 und 235° siedenden Antheile weiter wie folgt verarbeitet. (Beispielsweise betrug die Ausbeute an solchem Destillate aus 800 g käuflichem, technischen Benzyl-

---

[1]) Diese Berichte XII, 1764.

[2]) Diese Berichte XIV, 1645.

[3]) Diese Berichte X, 262.

chlorid einmal 623 g, also 84 pCt. der der Gleichung entsprechenden Menge.) Je 100 g wurden mit 300 g einer Mischung von 3 Vol. englischer Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser vermischt und in einem, mit weitem Abzugsrohr, welches zweimal rechtwinklig gebogen war, versehenen Halbliterkolben auf freiem Feuer so lange erhitzt, bis eine an der Bildung kleiner Dampfbläschen erkennbare Reaction begann. Die Flamme wurde nunmehr entfernt; in wenigen Secunden steigerte sich die Reaction bis zu stürmischer Heftigkeit, die ganze Masse gerieth in starkes Sieden und stiess reichlich Dämpfe aus. Liess man diese Dämpfe entweichen, so hatte man bis auf 10 pCt. sich belaufenden Verlust, in einem selbst sehr langen Kühler, waren dieselben nicht zu verdichten. Dieselben wurden daher in kaltes Wasser geleitet, das sie vollständig zurückhielt. Um ein Zurücksteigen dieses Wassers in das Reactionsgefäss zu verhüten, welches ohne Frage eine Zertrümmerung des Gefässes zur Folge gehabt hätte, wurde das oben erwähnte, zweimal rechtwinklig gebogene Abzugsrohr in den einen Hals einer zweihalsigen, etwas Wasser enthaltenden Flasche so eingefügt, dass es nicht in das Wasser eintauchte; durch den anderen Hals dieser Flasche war ein mit seinem Rohre in das Wasser eintauchender Trichter eingesetzt. Auf den Trichter wurde weiter eine Schale aufgelegt.

Wenn die Dampfentwicklung begann, wurde das Wasser in den Trichter heraufgeschleudert, vor dem Verspritzen jedoch durch die aufgelegte Schale gehindert. Nachdem die erste heftige Reaction, welche etwa 20 Secunden lang dauerte, vorüber war, wurde noch etwa 2—3 Minuten lang mit der Flamme erwärmt, um zu sehen, ob noch eine weitere Reaction einträte (was stets dann der Fall war, wenn man beim ersten Erwärmen die Flamme zu frühe entfernt hatte), und wenn dies nicht der Fall war, die Masse erkalten gelassen. Die ganze Operation dauerte in der Regel nicht 10 Minuten lang. Die Zersetzung jener 623 g rohen Benzylcyanids dauerte nicht ganz eine Stunde.

War die Masse erkaltet, so wurde sie mit Wasser vermischt und die nunmehr vorhandene Phenylessigsäure durch Waschen mit kaltem Wasser von Schwefelsäure befreit. Aus den sauren Waschwässern schied sich in der Regel noch eine kleine Menge schön krystallisirter Phenylessigsäure aus, eine grössere Menge konnte ihnen durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Die so gewonnene Phenylessigsäure enthält entweder gar keine oder nur geringe Mengen von Phenylacetamid. Bei dem letzten Versuche wurden neben 615 g reiner Phenylessigsäure 15 g Phenylacetamid erhalten.

Wesentlich für das Gelingen des Versuches ist, dass die Reaction der Schwefelsäure auf das Benzylcyanid recht heftig sei. Erhitzt man anfänglich nicht lange oder nicht hoch genug, so verläuft die Reaction langsam, es tritt dann beim wiederholten Erhitzen eine zweite Reaction

ein, aber es hat sich eine grössere Menge von Phenylacetamid gebildet.

Die bei der ersten heftigen Reaction entweichenden Dämpfe sind ausser Wasser fast nur Benzylcyanid; sie verdichten sich in dem vorgelegten Wasser vollkommen. Das Benzylcyanid, etwa 10 pCt. der angewendeten Menge, scheidet sich als weisses Oel aus; es wird später zu verarbeitenden Portionen zugegeben.

Ein gewandter Arbeiter kann nach dem beschriebenen Verfahren in 5 Stunden leicht 1 Kilo Benzylchlorid auf Phenylessigsäure verarbeiten und zwar mit den einfachsten Hilfsmitteln von Apparaten und Chemikalien. Bei dem oben erwähnten Versuche mit 800 g technischem Benzylchlorid wurden also 615 g reiner Säure neben 15 g Phenylacetamid erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 71.5 pCt. der aus der Gleichung berechneten Menge.

Der geringe Preis des technischen Benzylchlorids, sowie aller anderen zu diesen Arbeiten erforderlichen Materialien, der Umstand, dass alle Reactionen rasch verlaufen, dass sie in offenen Gefässen durchgeführt werden können, macht die Phenylessigsäure nicht allein zu einem recht billigen, sondern auch sehr leicht und bequem zugänglichen Präparate.

---

409. W. Staedel und H. Bauer: Ueber Azoverbindungen.

[Mittheil. von W. Staedel aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule in Darmstadt.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich einer zu Demonstrationszwecken ausgeführten Bildung von Phenol aus Anilin machte ich die Beobachtung, dass wenn man in eine stark verdünnte, stark saure Lösung von Anilinsulfat, welche man in der Kälte mit Natriumnitrit versetzt hat, Wasserdampf so lange einleitet, dass eben die Verflüchtigung von Phenol beginnt, und sodann erkalten lässt, die erkaltete Lösung erfüllt ist mit kleinen, stark glänzenden Krystallblättchen von schwefelsaurem Amidoazobenzol. Diese Beobachtung gab Veranlassung zu einer Reihe von Versuchen, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden sollen.

I. Darstellung von Diazoamidobenzol.

Für die Darstellung des Diazoamidobenzols sind mehrere vorzügliche Methoden bekannt, trotzdem dürfte die Mittheilung des folgenden

Verfahrens nicht überflüssig sein, weil seine Durchführung eine äusserst einfache und leichte und hierdurch immerhin von den z. B. in G. Schultz' trefflichem Werke »Die Chemie des Steinkohlentheers« S. 399 beschriebenen Verfahren vortheilhaft unterschieden ist. Denn diese sind entweder nicht so einfach oder nicht so leicht durchführbar.

50 Theile Anilin werden in 15 Theilen englischer Schwefelsäure und etwa 1500 Theilen Wasser gelöst; wenn diese Lösung eine Temperatur von 27° besitzt, wird sie unter starkem Umschütteln allmählich mit einer Lösung von 18 Theilen käuflichen Natriumnitrits vermischt. Sollte während dieser Operation die Temperatur über 30° steigen, so wird durch Eintragen von kleinen Eisstückchen gekühlt, so dass die Temperatur etwa während 15 Minuten auf 27° bleibt. Sinkt sie unter 25° oder steigt sie über 35°, so fällt das Product unrein aus; bei gut geleiteter Operation beginnt sich sofort nach dem Eintragen des Nitrits ein gelber Niederschlag auszuscheiden, der sich rasch vermehrt und nach ungefähr 30 Minuten fast vollständig sich abgesetzt hat. Derselbe wird nun auf einem Trichter gesammelt, rasch mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Er bildet das gewünschte Diazoamidobenzol; sein Gewicht beträgt 97 bis 98 pCt. der berechneten Menge. Aus dem Filtrate und Waschwasser setzt sich bei längerem Stehen noch eine kleine Menge eines braungelben Niederschlages ab, der unreines Diazoamidobenzol ist.

II. Darstellung von Amidoazobenzol.

Die in der Literatur enthaltenen Angaben über die Darstellung von Amidoazobenzol, z. B. die in G. Schultz' oben citirtes Werk aufgenommenen, beziehen sich auf solche Verfahren, welche entweder in ihren Ausbeuten unbefriedigende Resultate geben oder bei ihrer Ausführung grosse Vorsicht erheischen. Höchst einfach gestaltet sich die directe Gewinnung, sowohl des freien Amidoazobenzols als auch seinen Chlorhydrates, wenn man wie folgt verfährt.

Der, wie oben beschrieben, erhaltene Niederschlag von Diazoamidobenzol wird noch feucht in der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge Anilin gelöst, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit etwa dem zehnten Theil des Gewichtes des Diazoamidobenzols an Anilinchlorhydrat vermischt und alsdann etwa eine Stunde lang auf höchstens 40° erwärmt. Nach 24stündigem Stehen der Masse bei gewöhnlicher Temperatur ist die Umwandelung beendet. Man giebt nun die zur Bindung des freien Anilins erforderliche Menge Salzsäure langsam zu, wobei beträchtliche Wärmeentwickelung zu vermeiden ist, und scheidet so das Amidoazobenzol in reinem Zustande aus, oder man mischt rasch mit etwas mehr als der zur Bindung sowohl des freien Anilins als auch des berechneten Amidoazobenzols erforderlichen

Menge starker Salzsäure und lässt die heiss gewordene Flüssigkeit erkalten. Es scheidet sich das Amidoazobenzolchlorhydrat in schönen Kryställchen aus. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Das zur Lösung verwendete Anilin lässt sich aus der Mutterlauge vollständig wieder gewinnen.

In der Folge hat sich ein Verfahren vortrefflich bewährt, welches die Reingewinnung des Diazoamidobenzols nicht erfordert. 1 Molekül salzsaures Anilin wird in etwa 5—6 Molekülen Anilin gelöst und hierauf bei einer Temperatur zwischen 30 und 40° mit einer concentrirten Lösung von etwas weniger als 1 Molekül Natriumnitrit versetzt, die Masse alsdann noch etwa 1—2 Stunden bei einer Temperatur von 40°, dann etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, hierauf mit einer zur Bindung des Amidoazobenzols und überschüssigen Anilins ausreichenden Menge starker Salzsäure versetzt. Die nicht über 70° warm gewordene Flüssigkeit scheidet beim Erkalten die nahezu theoretische Menge reinen Amidoazobenzolchlorhydrates ab.

Nach einem, dem zuletzt beschriebenen ähnlichen Verfahren wurden die folgenden Azoverbindungen hergestellt:

m-Nitrophenyl-azo-dimethylamidobenzol,

$$NO_2\text{---}C_6H_4\text{---}N = N\text{---}C_6H_4N(CH_3)_2.$$

10 g Dimethylanilin, 11.3 g *m*-Nitroanilin und 4.5 g englische Schwefelsäure werden mit 600—700 g Wasser stark durcheinandergeschüttelt, und nachdem die Mischung auf eine Temperatur von 27° gebracht ist, langsam und unter starkem Schütteln mit einer Lösung von 7 g käuflichen Natriumnitrits in etwa 70 g Wasser versetzt. Sofort beginnt ein rothgelber Niederschlag sich abzuscheiden; nach etwa 30 Minuten ist die Reaction beendet; man filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet ihn. Sein Gewicht beträgt über 21 g. Er stellt die oben genannte Verbindung dar. In allen Lösungsmitteln ist dieselbe nicht leicht, in Alkohol recht schwer löslich; sie krystallisirt aus Alkohol in schönen, rothen, glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 159—160°.

Das Resultat der Analyse war:

0.3325 g Substanz gaben 0.768 g Kohlensäure und 0.154 g Wasser.

Die Formel $C_{14}H_{14}N_4O_2$ verlangt		Gefunden
C	62.22	62.99 pCt.
H	5.18	5.14 »

Der Körper hat demnach die oben gegebene Formel. Bemerkenswerth ist sein Verhalten bei der Reduction. Mit Schwefelammonium spaltet er sich in *m*-Nitroanilin und *p*-Amidodimethylanilin. Zink und Säure reduciren ihn zu einem Gemisch von *m*-Phenylendiamin

und *p*-Amidodimethylanilin. Dass durch ein so schwach wirkendes Reductionsmittel wie Schwefelammonium die zweiwerthige Stickstoffgruppe gespalten, dass überhaupt diese leichter als die Nitrogruppe reducirt wird, ist auffallend. Der Versuch wurde wie folgt ausgeführt:

Fein zerriebenes *m*-Nitrophenyl-azo-dimethylamidobenzol wurde in Alkohol suspendirt und mit der zur Reduction der Nitrogruppe erforderlichen Menge von alkoholischem Schwefelammonium vermischt, hierauf so lange erwärmt, bis die Reaction zu Ende, bezw. der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden war; der Alkohol wurde nunmehr zum Theil eingedampft, der Rückstand alsdann mit Wasser ausgekocht. Aus der noch heissen Lösung schieden sich nadelförmige, etwas grünlich gefärbte Krystalle aus, welche bei 114° schmolzen und nach der Analyse *m*-Nitroanilin waren.

0.461 g Substanz gaben 0.888 g Kohlensäure und 0.281 g Wasser.

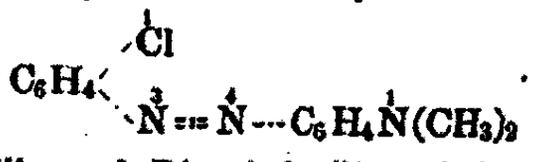
Ber. für $C_6H_6N_2O_2$		Gefunden
C	52.17	52.55 pCt.
H	4.35	6.76 »

Die Mutterlauge wurde nach Zusatz von Salzsäure eingedampft, dann mit Natronlauge übersättigt und mit Benzol ausgeschüttelt. Dieses hinterliess beim Verdunsten kleine, dunkelgefärbte, warzige Kryställchen, welche sich in Wasser leicht lösten, und deren Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid die prachtvolle Blaufärbung des Methylenblaus gab.

Trotz mehrfacher Variirung der Versuchsbedingungen gelang es uns nicht, die Azoverbindung durch Schwefelammonium ohne Sprengung der zweiwerthigen Stickstoffgruppe —N=N— zu reduciren.

Zink und Säuren reduciren, wie erwähnt, in normaler Weise. Wir wollen nur noch mittheilen, dass wir aus der auf diese Weise erhaltenen Mischung molekularer Mengen von *m*-Phenylendiamin und *p*-Amidodimethylanilin durch Oxydation mittelst Eisenchlorid, Kaliumbichromat, Chlorkalk und am besten Kaliumpermanganat einen prachtvollen, blauen Farbstoff erhielten, der Seide und Baumwolle ohne Beize fast so schön und echt färbt wie Methylenblau. Dessen nähere Untersuchung haben wir mit Rücksicht darauf, dass von anderer Seite über ähnliche Stoffe gearbeitet wird, unterlassen.

m-Chlorphenyl-azo-dimethylamidobenzol,

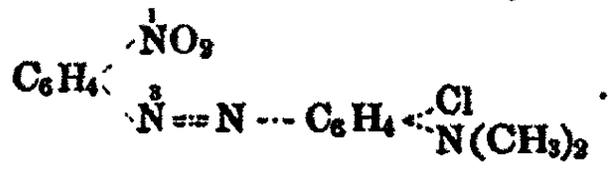


Aus *m*-Chloranilin und Dimethylanilin erhält man, ebenso verfahrend wie bei der Darstellung der vorigen Verbindung, die in schönen, gelben Blättchen krystallisirende, in Alkohol ziemlich leicht lösliche, bei 98° schmelzende Azoverbindung.

Die Analyse derselben lieferte folgende Zahlen:
0.214 g Substanz gaben 0.515 g Kohlensäure und 0.103 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{14}N_3Cl$		Gefunden
C	64.77	65.63 pCt.
H	5.39	5.34 »

m-Nitrophenyl-azo-*m*-chlordimethylamidobenzol,



m-Nitroanilin und *m*-Chlordimethylanilin lassen sich nach gleichem Verfahren combiniren. Es entsteht die genannte Azoverbindung, welche aus Alkohol in rothgelben Blättchen krystallisirt, die bei 155 bis 156° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

0.169 g Substanz gaben 0.344 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_4ClO_2$		Gefunden
C	55.19	55.52 pCt.
H	4.27	5.18 »

Diese Verbindung liefert bei Reduction durch Zink und Säure ein Basengemisch, welches mit Kaliumpermanganat oxydirt einen prächtigen, blauen Farbstoff giebt.

---

410. G. Ciamician und P. Silber: Ueber einige disubstituirte Derivate des Pyrrols und über ihre Constitution.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist bis jetzt in der Pyrrolreihe keine Reaction bekannt geworden, welche gestatten würde, direct die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Alkohol-Radicale zu ersetzen, wie dies so leicht in der aromatischen Reihe und in der Thiophengruppe auszuführen ist. Vielleicht wird es möglich sein aus den am Stickstoff alkylirten Pyrrolen durch Umlagerung zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen, und sind diesbezügliche Versuche im hiesigen Laboratorium bereits im Gange. Für die Pyrrolverbindungen ist dagegen die Leichtigkeit, mit welcher sich Säurereste einführen lassen, charakteristisch, und diese Körper können sowohl direct, als auch durch Einwirkung der Wärme auf die in der Imingruppe substituirten Deri-

vate leicht erhalten werden. Bekanntlich entstehen durch directe Einwirkung von Essigsäureanhydrid aus dem Methylpyrrylketon [1]) und aus dem Methyläther der Carbopyrrolsäure [2]) das Diacetylpyrrol oder Pyrrylendimethyldiketon und der Methyläther der Acetylcarbopyrrolsäure oder Pyrrylmethylketoncarbonsäure, während aber die Oxydationsproducte der erstgedachten Verbindung gut bekannt sind, *insofern man weiss, dass das Pyrrylmethylketon* bei der Oxydation mit Chamäleon und schmelzendem Kali Pyrrylglyoxylsäure und Carbopyrrolsäure liefert:

$$\begin{array}{lll} C_4H_3NH & C_4H_3NH & C_4H_3NH \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ CO.CH_3 & CO.COOH & COOH, \end{array}$$

sind die Oxydationsproducte des zweifach acetylirten Pyrrols und der Acetocarbopyrrolsäure noch nicht untersucht worden.

In gegenwärtiger Mittheilung erlauben wir uns, der Gesellschaft über diesbezügliche Versuche zu berichten, welche in der Absicht ausgeführt worden sind, um die bisher unbekannten Pyrroldicarbonsäuren kennen zu lernen, und um festzustellen, ob die beiden Acetylgruppen im Pyrrylendimethyldiketon und die Acetyl- und Carboxylgruppe in der Pyrrylmethylketoncarbonsäure gleiche oder verschiedene Stellungen einnehmen.

I. Oxydationsproducte des Pyrrylendimethyldiketons,

$$\left[(C_4H_2NH)\begin{array}{l} CO.CH_3 \\ CO.CH_3 \end{array}\right].$$

Diese Verbindung wurde in der von uns schon angegebenen Weise [3]) durch Erhitzen von Pyrrol mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid während ungefähr 4 Stunden auf 240—250° erhalten. Wir wollen hier anführen, dass das Einhalten dieser Temperatur erforderlich ist, da man sonst entweder das einfach acetylirte Pyrrol oder eine fast vollkommen verkohlte Masse erhält. Die Oxydation des Diacetylpyrrols wurde auf folgende Weise ausgeführt: Zu einer warmen, mit Kali versetzten Lösung von 5 g Substanz in 500 ccm Wasser lässt man eine Lösung von 28 g Kaliumpermanganat in 730 ccm Wasser zufliessen, kocht, nach erfolgter Entfärbung des Chamäleon, die Flüssigkeit durch einige Zeit, filtrirt den abgeschiedenen Braunstein ab und erschöpft den letzteren durch wiederholtes Aussieden mit Wasser. Die gelbgefärbten, alkalischen Filtrate werden eingeengt und nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure

[1]) Ciamician und Dennstedt. Diese Berichte XVII, 2953.
[2]) Ciamician und Silber. Diese Berichte XVII, 1155.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1466.

10 oder 12 Mal hintereinander rasch mit Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des stark eingeengten Aetherauszuges hinterbleibt eine neue Säure in Form von gelbbraunen Krystallkrusten, deren Gewicht ungefähr dem des angewandten Diacetylpyrrols gleich kommt. Die neue Verbindung ist, wie gesagt, eine Säure, welche gelb gefärbte Salze liefert; sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Methylalkohol, Aceton und heissem Wasser und fast unlöslich in Benzol, Toluol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Die Reinigung derselben wäre aber mit so grossem Substanzverluste verbunden, dass wir darauf verzichtet haben sie in freiem Zustande zu studiren und unsere Zuflucht zur Methylverbindung genommen haben, da in der Regel die Aether der Pyrrolcarbonsäuren beständiger sind als die freien Säuren. Die neue Säure wurde daher gleich in das Silbersalz verwandelt, welches durch Fällen der Ammonsalzlösung mit Silbernitrat in Form eines canariengelben Niederschlags erhalten wird. Derselbe hat die Zusammensetzung

$$C_7H_3NO_5Ag_2,$$

	Gefunden	Berechnet
Ag	53.87	54.41 pCt.

und wurde durch Erhitzen mit Jodmethyl, das mit absolutem Aether verdünnt war, am Rückflusskühler, in die Dimethylverbindung verwandelt. Letztere gewinnt man durch Auskochen der von Jodmethyl und Aether befreiten Reactionsmasse mit Wasser; sie wird zur weiteren Reinigung aus siedendem Wasser wiederholt umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheiden sich lange Nadeln aus, die bei 144—145° schmelzen und bei der Analyse mit der Formel

$$C_7H_3NO_5(CH_3)_2$$

übereinstimmende Zahlen gaben.

	Gefunden		Berechnet
C	50.92	51.28	51.18 pCt.
H	4.64	4.72	4.26 »

Die freie Säure hat somit die Zusammensetzung:

$$C_7H_5NO_5 = (C_4H_2NH)\begin{matrix}COOH\\CO.COOH\end{matrix},$$

und ist als Carbopyrrylglyoxylsäure oder Pyrrolketondicarbonsäure anzusprechen. Ihr oben angeführter, bei 144—145° schmelzender Methyläther bildet gefiederte, farblose Nadeln, die in heissem Alkohol ziemlich leicht, wenig löslich in Aether, Essigäther und schwer löslich in Benzol, Toluol und Petroläther sind.

Die eben angegebene Constitution der neuen Säure findet ihre Bestätigung durch das Verhalten bei der Oxydation, wobei eine Pyrroldicarbonsäure entsteht. Dieselbe lässt sich jedoch nicht mit Chamäleon erhalten, ebenso wie sich auch die Pyrrylglyoxylsäure

dadurch nicht in Carbopyrrolsäure verwandeln lässt; in diesen Fällen leistet schmelzendes Kali guten Dienst, und so konnte auch die Carbopyrrylglyoxylsäure in Pyrroldicarbonsäure übergeführt werden. Zur Kalischmelze wurde direct das gelbe Kalisalz, welches man durch Eindampfen der Oxydationslauge des Diacetylpyrrols erhält, verwendet. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, bis die Anfangs gelbe Schmelze eine weisse Färbung angenommen hat, und bis eine Probe davon beim Ansäuern und Ausschütteln mit Aether eine Säure liefert, die von Silbernitrat nicht mehr gelb sondern weiss gefällt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und zieht mehrmals hintereinander mit Aether aus. Der Aetherauszug hinterlässt beim Verdunsten graue Krystallkrusten, die durch Umkrystallisiren aus heissem, mit dem doppelten Volumen Wasser versetztem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt werden. Beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure scheiden sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit weisse Krusten aus, die von Wasser nicht benetzt werden.

Die Oxydation mit schmelzendem Kali verläuft sehr glatt, und die Ausbeute an Dicarbonsäure ist eine sehr befriedigende.

Die Analyse der erst über Schwefelsäure im Vacuum, dann bei 100° getrockneten Säure gab mit der Formel

$$(C_4H_2NH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

übereinstimmende Zahlen.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5NO_4$
C	46.51	46.45 pCt.
H	3.62	3.23 »

Die neue Säure ist löslich in Aether, Aceton, heissem Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Essigäther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Aus wasserhaltigem Weingeist scheidet sie sich, je nach der Zusammensetzung der Lösung, bald in warzenartigen, weissen Krusten, bald in farblosen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln ab. Von kochender Salzsäure wird sie unter Rothfärbung aufgenommen. Beim Erhitzen im Röhrchen bleibt sie bis 250° unverändert, gegen 260° schwärzt sie sich und zersetzt sich unter theilweiser Sublimation in Pyrrol und Kohlensäure. Erhitzt man die Dicarbonsäure im luftverdünnten Raum, so erfolgt die Spaltung viel glatter und ein grösserer Antheil an Säure sublimirt fast unverändert. Die Bildung einer Monocarbonsäure findet dabei nur in sehr geringer Menge statt.

Die Salze der Alkalien und der alkalischen Erden der Pyrroldicarbonsäure sind alle wasserlöslich.

Das aus dem Ammonsalz oder aus der freien Säure durch Fällen mit Silbernitrat erhaltene

Silbersalz [$C_6H_3Ag_2NO_4$] bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, der ziemlich lichtempfindlich ist.

	Gefunden	Berechnet
Ag	58.64	58.54 pCt.

Das Barytsalz scheidet sich aus wässeriger Lösung in Form von farblosen, glänzenden Nadeln aus, die nur schwer wieder in Wasser löslich sind.

Die wässerige Säurelösung zeigt gegen einige Metallsalzlösungen folgendes Verhalten:

Essigsaures Blei: giebt einen weissen, flockigen Niederschlag,

Eisenchlorid: Anfangs eine tiefrothbraune Färbung, nach einiger Zeit eine rothbraune Fällung,

Essigsaures Kupfer: Anfangs eine lichtgrüne Färbung, dann eine lichtgraugrüne Fällung.

Die wässerige Ammonsalzlösung verhält sich gegen Bleizucker und Kupferacetat wie die freie Säure und giebt ferner mit:

Eisenchlorid: gleich einen rostbraunen Niederschlag,

Chlorcalcium: nach einiger Zeit eine Ausscheidung von kleinen, weissen Nädelchen,

Chlorzink: nach einiger Zeit einzelne flache, farblose Prismen,

Chlorcadmium: gleich eine weisse Fällung,

Chlorkobalt: nach einiger Zeit kleine, sternförmig gruppirte, rosenrothe Nädelchen,

Salpetersaurem Nickel: keine Reaction,

Quecksilberchlorid: nach kurzer Zeit eine farblose, dicke Gallerte,

Goldchlorid: nach längerem Stehen eine gelbe, amorphe Fällung.

Den Dimethyläther [$C_6H_3(CH_3)_2NO_4$] erhält man aus dem Silbersalz durch Behandlung mit Jodmethyl am Rückflusskühler. Wegen der Heftigkeit der Reaction ist es angemessen, absoluten Aether als Verdünnungsmittel anzuwenden. Die ätherbefreite Reactionsmasse wird mit Wasser ausgekocht und die beim Erkalten der filtrirten Lösung sich ausscheidenden langen Nadeln aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9NO_4$
C	52.43	52.46 pCt.
H	5.18	4.92 »

Der Pyrroldicarbonsäuredimethyläther schmilzt bei 132°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und siedendem Wasser, woraus er sich beim Abkühlen in langen, farblosen Nadeln ausscheidet.

Der Diäthyläther wird auf dieselbe Weise erhalten und bildet lange, farblose, bei 82° schmelzende Nadeln.

II. Oxydationsproducte der Pyrrylmethylketoncarbonsäure $\left[(C_4H_2NH)\begin{matrix}COOH\\CO.CH_3\end{matrix}\right]$.

Der Methyläther dieser Säure, vor einiger Zeit[1]) von uns durch directe Acetylirung des Carbopyrrolsäuremethyläthers erhalten, wurde durch Kochen mit wässerigem Kali verseift und die alkalische Lösung direct zur Oxydation mit Kaliumpermanganat benutzt. Es wurden für 4 g Substanz, in 400 ccm Wasser gelöst, 7.6 g des Oxydationsmittels, in 200 ccm Wasser gelöst, verwendet. Die Operation ist durchaus dieselbe wie bei der Oxydation des Diacetylpyrrols, so dass wir sie hier nicht nochmals anzuführen brauchen.

Die erhaltene Säure wurde in das gelbe Silbersalz verwandelt,

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_3Ag_2NO_5$
Ag	54.90	54.41 pCt.

und daraus mit Jodmethyl der Dimethyläther $[C_7H_3(CH_3)_2NO_5]$

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NO_5$
C	51.24	51.18 pCt.
H	4.53	4.26 »

erhalten. Derselbe schmilzt bei 144—145° und ist vollkommen identisch mit dem Carbopyrrylglyoxylsäuremethyläther, welcher aus dem Diacetylpyrrol gewonnen wurde. Er bildet die gleichen verästelten, farblosen Nadeln, welche die gleiche Löslichkeit zeigen. Wir haben die Löslichkeit der beiden Präparate in Benzol bei 22° ermittelt, und es ergab sich, dass die bei dieser Temperatur gesättigte Lösung in dem einen Fall 0.63 pCt. (mit der aus dem Diacetylpyrrol erhaltenen Substanz). in dem anderen 0.64 pCt. (mit der aus der Acetylcarbopyrrolsäure erhaltenen Substanz) des Dimethyläthers enthielt.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass von den zwei Seitenketten der Carbopyrrylglyoxylsäure diejenige, welche ausschliesslich von der Carboxylgruppe gebildet wird, dieselbe Stellung einnimmt wie in der Carbopyrrolsäure, und dass ferner die zwei Acetylgruppen im Pyrrylendimethyldiketon und die Acetyl- und Carboxylgruppe in der Pyrrylmethylketoncarbonsäure gleiche Stellungen haben.

Aus der Gleichheit der zwei Pyrrolketondicarbonsäuren musste man nothwendig jene der zwei Pyrroldicarbonsäuren folgern, und der Versuch hat die Voraussetzung vollkommen bestätigt. Die aus der Acetylcarbopyrrolsäure erhaltene Ketonsäure liefert beim Schmelzen mit Kali, in der oben angegebenen Weise, dieselbe Dicarbonsäure, welche auch aus dem Diacetylpyrrol erhalten wurde. Dieselbe wurde in den

[1]) Diese Berichte XVII, 1155.

bei 132° schmelzenden Dimethyläther verwandelt, welcher bei der Analyse mit der Formel

$$C_8 H_9 N O_4$$

übereinstimmende Zahlen gab.

	Gefunden	Berechnet
C	52.57	52.46 pCt.
H	5.14	4.92 »

Bezeichnet man mit a und a_1 die substituirenden Radicale in den Verbindungen, von denen bisher die Rede war, so ergeben sich nach dem eben Erörterten für dieselben die folgenden Formeln:

$C_4H_3(\overset{a}{C}OOH).NH$, Carbopyrrolsäure von Schwanert,

$C_4H_3(\overset{a}{C}O.CH_3).NH$, Pyrrylmethylketon,

$C_4H_2(\overset{a}{C}OOH).(\overset{a_1}{C}O.COOH).NH$, Carbopyrrylglyoxylsäure oder Pyrrolketondicarbonsäure,

$C_4H_2(\overset{a}{C}OOH).(\overset{a_1}{C}OOH).NH$, Pyrroldicarbonsäure,

$C_4H_2(\overset{a}{C}OOH).(\overset{a_1}{C}O.CH_3).NH$, Pyrrylmethylketoncarbonsäure,

$C_4H_2(\overset{a}{C}O.CH_3).(\overset{a_1}{C}O.CH_3).NH$, Pyrrylendimethyldiketon,

wobei es noch unentschieden bleibt, ob die beiden Stellungen a und a_1 einander gleichwerthig sind oder nicht.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir versucht, die Pyrrylmethylketoncarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure in ein Pyrrylmethylketon zu verwandeln. In erstgenannter Säure hat die Carboxylgruppe dieselbe Stellung wie in der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure, weil man ihren Methyläther aus dem Aether der letzteren durch directe Acetylirung erhalten kann; bedenkt man ferner, dass auch die Acetylgruppe im Pyrrylmethylketon aller Wahrscheinlichkeit nach dieselbe Stellung einnimmt, weil man durch schmelzendes Kali daraus mit Leichtigkeit die Schwanert'sche Säure in guter Ausbeute erhält, so ist, wenn es gelingt, aus der Pyrrylmethylketoncarbonsäure durch Kohlensäureabspaltung das einzig bisher bekannte Pyrrylmethylketon zu gewinnen, und nicht etwa einen damit isomeren Körper, dadurch der Beweis geliefert, dass die Stellungen a und a_1 untereinander gleichwerthig sind.

Der Versuch hat nun ergeben, dass in der That aus der Acetylcarbopyrrolsäure das von R. Schiff entdeckte Acetylpyrrol entsteht.

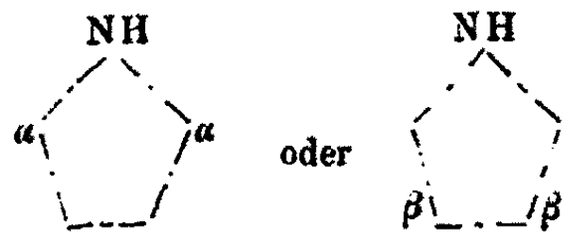
— Aus unseren Untersuchungen über den erstgenannten Körper war uns bekannt, dass derselbe bei der Destillation seines Kalksalzes mit überschüssigem Aetzkalk ein theilweise erstarrendes Oel liefert. Diese Spaltungsmethode ist aber nicht empfehlenswerth, weil das Pyrrylmethylketon beim Erhitzen mit Kalk zum Theil zersetzt wird und dabei ein Oel liefert, welches in ausgezeichneter Weise die rothe Fichtenspanreaction zeigt. Wir haben daher vorgezogen, das Kalisalz der Pyrrylmethylketoncarbonsäure, mit etwa dem gleichen Gewicht an kohlensaurem Kali vermischt, zu destilliren und haben dabei günstige Resultate erhalten.

Die Reaction könnte nach der folgenden Gleichung stattfinden, wenn man des im Kalisalz enthaltenen Wassers Rechnung tragen will:

$$2\begin{vmatrix} C_4H_2(COOK)NH \\ CO.CH_3 \end{vmatrix} + OH_2 = 2\begin{vmatrix} C_4H_3NH \\ CO.CH_3 \end{vmatrix} + K_2CO_3 + CO_2.$$

Erhitzt man das Gemenge in einer kleinen Retorte im Metallbade, so destillirt bei 280° bis 300° ein gelbgefärbtes Oel über, welches bereits im Retortenhalse zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt; dabei treten nur sehr geringe Mengen eines flüssigen, den Fichtenspan röthenden Nebenproductes auf. Die feste Krystallmasse wird zwischen Filtrirpapier abgepresst und darauf einige Male aus siedendem Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Beim Abkühlen scheiden sich lange, farblose, bei 90—91° schmelzende Nadeln aus, welche alle Eigenschaften des Pyrrylmethylketons zeigen.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass in den disubstituirten Pyrrolderivaten, von welchen in gegenwärtiger Mittheilung die Rede ist, die substituirenden Radicale zwei symmetrische Wasserstoffatome ersetzen; da aber nach der gegenwärtigen Auffassung im Pyrrol zwei Paare solcher Wasserstoffatome existiren müssen, so wäre noch zu entscheiden, welche von den beiden folgenden Formeln den genannten Pyrrolderivaten zukomme:

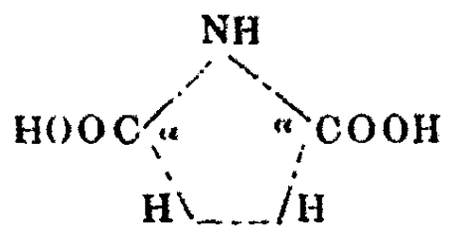


Ueber diesen letzten Punkt lässt sich vorläufig noch nicht mit Sicherheit entscheiden, und steht diese Frage, wie man sieht, mit jener der Constitution der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure im Zusammenhang. Der eine von uns hat jedoch vor Kurzem[1]) darauf aufmerksam

[1]) G. Ciamician, Sulla costituzione del pirrolo, Gazz. chim. ital. XVI, 61.

gemacht, dass man mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass in dieser Säure die Carboxylgruppe ein der Imingruppe benachbartes Wasserstoffatom ersetze, und dies in Folge der Analogie, welche zwischen der Bildung des Carbopyrrolamids aus dem schleimsauren Ammon und der Brenzschleimsäure und α-Thiophensäure[1]) aus der Schleimsäure besteht. Für erstere Säure hat Baeyer[2]) den Beweis geliefert, dass sie eine α-Verbindung ist, und ebenfalls ist dies für die α-Thiophensäure ausserordentlich wahrscheinlich. Zu Gunsten dieser Auffassung der Schwanert'schen Säure spricht ferner ihre Fähigkeit, ein inneres Anhydrid, das Pyrocoll, zu geben.

Man wird somit das Gesagte wohl als einen Versuch zur Entscheidung der Stellungsfrage in der Pyrrolreihe gelten lassen und in Ermangelung anderer Anhaltspunkte solche Pyrrolverbindungen für »α-Verbindungen« erklären, welche sich entweder auf die Schwanert'sche Carbopyrrolsäure oder auf die hier beschriebene Dicarbonsäure:



zurückführen lassen.

Nach den schönen Synthesen von L. Knorr[3]) und C. Paal[4]) müsste das von Weidel und dem einen von uns entdeckte Dimethylpyrrol dieser Säure entsprechen.

Wir behalten uns das weitere Studium der Dicarbonsäure sowie auch der Monocarbonsäuren des Pyrrols vor.

Roma, Istituto Chimico, 20. Juni 1886.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 438.
[2]) Diese Berichte X, 355, 695, 1360.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1565.
[4]) Diese Berichte XVIII, 2254.

411. K. Elbs und G. Steinike: Zur Kenntniss des α-Naphtylphenylketons.

(Eingegangen am 10. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das α-Naphtylphenylketon wurde zuerst dargestellt und untersucht von Merz u. Grucarevic [1]; später arbeitete Lehne [2] über die Reductionsproducte dieses Körpers, und zu Anfang dieses Sommers veröffentlichte Rospendowsky [3] eine Mittheilung, welche sich zum Theil auf Derivate erstreckte, die auch wir in Untersuchung genommen hatten.

Nach der Zincke'schen Methode lässt sich das Keton aus Naphtalin und Benzoylchlorid gut darstellen; man erhält α- und β-Verbindung gewöhnlich etwa zu gleichen Theilen, welche sich durch fractionirte Krystallisation ziemlich leicht trennen lassen.

Weit bequemer, aber auch kostspieliger kann man das α-Keton auf Grund der Friedel-Crafts'schen Synthese gewinnen, wenn man genau nach den früher von dem Einen von uns gemachten Angaben [4] verfährt. Man erhält dann in ausgezeichneter Ausbeute ein Product, welches neben der α-Verbindung nur wenige Procente β-Keton beim Umkrystallisiren liefert.

Von dem reinen, bei 75° C. schmelzenden α-Keton wurde die Dampfdichte nach der Methode von V. Meyer im Bleibade bestimmt.

Angewandte Substanz: 0.160 g.
Barometerstand: 733.3 mm.
Temperatur des Sperrwassers: 17° C.
Volum der verdrängten Luft 13 ccm.

Dampfdichte:

	Berechnet	Gefunden
auf Wasserstoff	116	119
auf Luft	8.03	8.3

Was die Oxydation des Ketons anbelangt, so stimmen unsere Erfahrungen völlig mit denen Rospendowsky's überein; namentlich Kaliumpermanganat erweist sich als ungeeignetes Oxydationsmittel, da neben Benzoësäure nur Spuren von Benzoylphtalsäure aufzufinden waren trotz vielfach abgeänderter Versuchsbedingungen.

Bei der Nitrirung des Ketons konnte kein zur Untersuchung geeignetes Nitroderivat gewonnen werden.

---

[1] Merz und Grucarevic, Diese Berichte VI, 1238.
[2] Lehne, Diese Berichte XIII, 360.
[3] Rospendowsky, Compt. rend. CII, 872.
[4] Elbs, Journ. für pract. Chemie 33, 181.

Wenn man das Keton mit Schwefelsäure erhitzt, so spaltet es sich wie die übrigen daraufhin untersuchten aromatischen Ketone in Benzoësäure und eine Sulfonsäure nach der Gleichung:

$$C_{10}H_7 \cdots CO \cdots C_6H_5 + H_2SO_4 = C_6H_5COOH + C_{10}H_7SO_3H.$$

Eigentlich sollte aus dem α-Naphtylphenylketon bei dieser Reaction die α-Naphtalinsulfonsäure entstehen; doch war zu erwarten, dass bei der Leichtigkeit, womit diese Säure oberhalb 100° C. in die isomere β-Säure übergeht, diese letztere auftreten würde. Dies ist in der That ausschliesslich der Fall. Die freie Säure erwies sich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften — ziemlich schwer lösliche, weisse Blättchen — als β-Naphtalinsulfonsäure; zur Bestätigung wurde sie noch in das Bleisalz übergeführt.

α-naphtalinsulfonsaures Blei entspricht der Formel

$$(\alpha\text{-}C_{10}H_7SO_3)_2Pb + 3H_2O$$

und enthält 8.0 pCt. Krystallwasser.

β-naphtalinsulfonsaures Blei entspricht der Formel

$$(\beta\text{-}C_{10}H_7SO_3)_2Pb + 1^1/_3H_2O$$

und enthält 3.7 pCt. Krystallwasser. Die Wasserbestimmung ergab einen Gehalt von 3.8 pCt. Krystallwasser, womit der Beweis geliefert ist, dass β-naphtalinsulfonsaures Blei vorliegt.

Eine Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff mit etwas mehr als der molekularen Menge Brom versetzt entwickelt im Sonnenschein stark Bromwasserstoff und liefert ein schön krystallisirendes Monobromid, dessen Eigenschaften völlig mit denen übereinstimmen, welche Rospendowsky für ein auf etwas anderem Wege gewonnenes Bromid anführt, blos dass für dieses der Schmelzpunkt 100.5° angegeben ist, während wir 98° C. finden. Die Brombestimmung ergab den einem Monobrom-α-naphtylphenylketon zukommenden Bromgehalt:

	Berechnet für $C_{10}H_6Br.CO.C_6H_5$	Gefunden
Br	22.5	22.2 pCt.

In kalter, rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 löst sich das Monobromketon reichlich auf; Wasser fällt daraus einen voluminösen, gelblichen Niederschlag; durch Umkrystallisiren desselben aus Alkohol gewinnt man kleine, glänzende, tiefgelbe Krystalle, welche bei 67° C. zusammensintern und gegen 90° unter Gasentwicklung sich zersetzen. Der Stickstoffbestimmung zufolge ist der Körper ein Dinitromonobrom-α-naphtylphenylketon.

	Berechnet für $C_{17}H_9OBr(NO_2)_2$	Gefunden
N	6.9	6.7 pCt.

In analoger Weise wie das α-Keton wurde auch das Monobromid mit Schwefelsäure behandelt, um Spaltung zu erzielen und dadurch Aufschluss über die Stellung des Bromatomes zu erlangen. Allein unter den gleichen Versuchsbedingungen, unter welchen das einfache Keton in Naphtalinsulfonsäure und Benzoësäure zerfällt, bleibt das Molekül des Bromderivats beständig und wird lediglich sulfonirt. Man erhält eine Monobrom-α-naphtylphenylketonsulfonsäure, welche aus ihrer concentrirten, wässerigen Lösung in weissgrauen, silberglänzenden, bei 116° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Eine Brombestimmung nach Carius scheiterte an der aussergewöhnlichen Beständigkeit der Substanz, welche nach dreitägigem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silbernitrat im Rohr auf 250° C. erst zum kleineren Theile zerstört war.

Das Bleisalz der Sulfonsäure krystallisirt aus Wasser ziemlich schlecht; aus seiner Lösung wird durch verdünnte Schwefelsäure das Blei nur unvollständig ausgefällt. Eine durch Abglühen u. s. w. ausgeführte Bleibestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{17}H_{10}OSO_3)_2Pb$
Pb	20.3	20.9 pCt.

Durch Reduction des Ketons mit Zink und alkoholischer Salzsäure nach der Vorschrift von Thörner[1]) erhält man das β-Pinakolin von der Structur:

$$\begin{array}{c} \alpha\text{-}C_{10}H_7 \\ \vdots \\ \alpha\text{-}C_{10}H_7\text{---}C\text{---}CO\text{---}C_6H_5. \\ \vdots \\ C_6H_5 \end{array}$$

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol stellt dasselbe kleine, farblose Körner dar, welche unter Blasenbildung bei 100—110° C. zusammensintern und gegen 130° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen. Die Resultate einer Analyse sind:

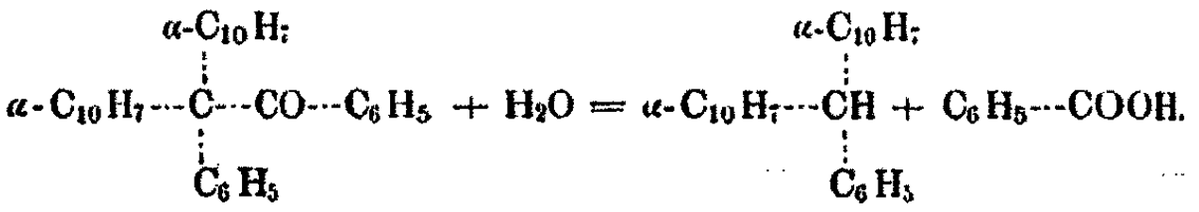
	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{24}O$
C	91.12	91.08 pCt.
H	6.00	5.40 »

Für einige β-Pinakoline ist nachgewiesen, dass sie beim Erhitzen mit Natronkalk — Thörner und Zincke[2]) — oder beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge — Zagumenny[3]) — in Benzoësäure und Kohlenwasserstoffe der Triphenylmethangruppe zerfallen; dem-

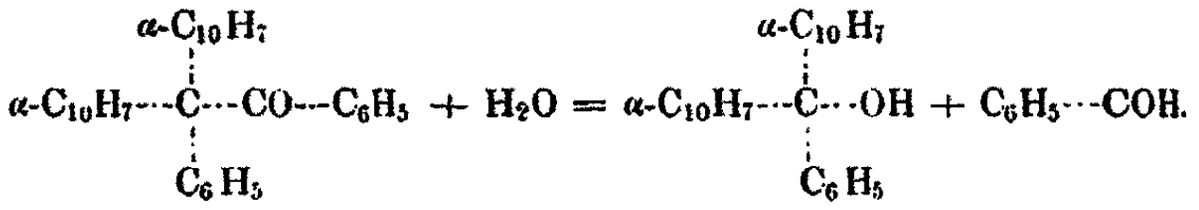
---

[1]) Diese Berichte XI, 65.
[2]) Thörner und Zincke, Diese Berichte XI, 65.
[3]) Zagumenny, ЖК, XII, 429.

gemäss sollte das β-Pinakolin des α-Naphtylphenylketons nach folgender Gleichung sich umsetzen:



In unserem Falle verläuft jedoch beim Kochen mit Alkohol und Kali die Reaction etwas anders; man erhält als Hauptproducte nicht Dinaphtylphenylmethan und Benzoësäure, sondern Dinaphtylphenylcarbinol und Benzaldehyd:



Der Benzaldehyd lässt sich natürlich nicht als solcher auffinden, da er unter der Einwirkung des Kali's in Benzoësäure und Benzylalkohol übergeht, welche Producte qualitativ nachgewiesen wurden. Das Di-α-naphtylphenylcarbinol krystallisirt aus Alkohol in farblosen Körnern, welche unscharf bei 160—170° C. schmelzen.

Die Elementaranalyse lieferte gut stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet für $C_{27}H_{20}O$
C	90.4	90.5 pCt.
H	6.1	5.6 »

Ein Dinaphtylphenylmethan würde enthalten:

C	94.15 pCt.
H	5.85 »

Durch Destillation mit Zinkstaub gewinnt man aus dem Carbinol den entsprechenden Kohlenwasserstoff als stark blaugrün fluorescirendes, rasch fest werdendes Oel, welches, wie die meisten übrigen Homologen des Triphenylmethans, erst nach längerer Ruhe zu krystallisiren beginnt und darum vorerst auch noch nicht analysirt wurde. In der zuletzt angedeuteten Richtung werden wir die Untersuchung fortsetzen und auf das isomere β-Naphtylphenylketon ausdehnen.

Freiburg, den 8. Juli, Universitätslaboratorium von Prof. Claus.

412. Werner Kelbe: Ueber das Vorkommen des gewöhnlichen Cymols und eines aromatischen Kohlenwasserstoffs C_9H_{12} im Harzgeist.

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

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Gewinnung des *m*-Isocymols aus Harzgeist mit Hülfe des schwer löslichen Baryumsalzes der *a-m*-Isocymolsulfosäure erhält man eine Mutterlauge, aus der erst nach längerem Stehen ein Gemisch leicht löslicher Salze auskrystallisirt. Nach öfter wiederholtem Umkrystallisiren erhielt ich aus diesem Gemisch ein Salz, welches ganz das Aussehen des *p*-Cymolsulfosauren Baryums zeigte. Es bestand aus grossen Blättchen; die beim Zerdrücken mit dem Glasstabe schwach knirschten. 0.923 g verloren beim Trocknen 0.0804 g Wasser und lieferten 0.3458 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 2H_2O$		Gefunden
Ba	22.22	22.03 pCt.
H_2O	8.75	8.66 »

Das aus diesem Baryumsalze in üblicher Weise dargestellte Sulfamid krystallisirte aus Wasser in grossen, glänzenden Blättern, die bei 115.5° C. schmolzen. Während die Zusammensetzung des Baryumsalzes genau mit der des *p*-cymolsulfosauren Baryums übereinstimmt, ist der Schmelzpunkt des Sulfamids von dem des *p*-Cymolsulfamids verschieden, denn der Letztere liegt nach Jacobsen[1]) bei 111—112° C. Deshalb stellte ich etwas Cymolsulfamid aus *p*-Cymol dar, und bestimmte dessen Schmelzpunkt mit dem gleichen Thermometer [von Dr. H. Geissler. Nachfolger Frz. Müller in Bonn][2]) und in einer Operation mit dem des meinigen.

Es schmolz mit dem meinigen gleichzeitig, nämlich ebenfalls bei 115.5°. Ich glaube deshalb, dass beide Sulfamide identisch sind und halte damit das Vorkommen des *p*-Cymols im Harzgeist für nachgewiesen. Der Schmelzpunkt des *p*-Cymolsulfamids hat mir aber in anderer Richtung noch zu denken gegeben. In »Diesen Berichten XVI, 2559« habe ich zwei Butyltoluole beschrieben, welche ich in Gemeinschaft von Hrn. Albert Baur untersucht hatte. Ein Theil des dort beschriebenen *p*-Butyltoluolsulfamids war noch in meinen Händen. Dasselbe sah dem *p*-Cymolsulfamid auffallend ähnlich, so dass ich den Schmelzpunkt auch dieses Sulfamids nachträglich noch einmal bestimmte, und zwar mit dem oben erwähnten Thermometer. Und da stellte sich nun heraus, dass es ebenfalls genau bei 115.5° schmolz. Das sieht fast so aus, als hätten Hr. Baur und ich damals *p*-Cymol-

[1]) Diese Berichte XI, 2049.

[2]) Derselbe zeigte im Wasserdampf bei 755 mm Barometerdruck 100.5° C.

sulfamid für *p*-Butyltoluolsulfamid gehalten. Dem gegenüber stehen aber die Stickstoffbestimmungen, welche damals Hr. Baur gemacht hat. Er fand 6.088 und 6.17 pCt. Stickstoff. Nachdem ich die Uebereinstimmung der Schmelzpunkte zwischen dem Cymolsulfamid und dem Butyltoluolsulfamid gefunden hatte, habe ich eine dritte Stickstoffbestimmung von dem letzteren gemacht und fand übereinstimmend mit Baur 6.06 pCt. Stickstoff. Für das Butyltoluolsulfamid berechnet sich 6.17 pCt., dagegen für Cymolsulfamid 6.57 pCt. Stickstoff. Diese Analysen sprechen für unsere damalige Auffassung, ausserdem sieht das Baryumsalz, aus dem das Butyltoluolsulfamid dargestellt wurde dem *p*-cymolsulfosauren Baryum durchaus nicht ähnlich, trotzdem habe ich die Untersuchung der als Butyltoluolderivate beschriebenen Substanzen wieder aufgenommen, um zu erfahren, ob die Angaben, die ich an der oben bezeichneten Stelle in Gemeinschaft mit Hrn. Baur gemacht habe, richtig sind oder nicht.

Aus dem unter 160° siedendem Theil der aromatischen Kohlenwasserstoffe des Harzgeistes erhielt ich durch Ueberführen in eine Sulfosäure ein Baryumsalz, das die Zusammensetzung $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$ zeigte. Ein solches Salz soll 24.79 pCt. Baryum und 3.25 pCt. Wasser entfalten. Gefunden wurden 24.9 und 24.55 pCt. Baryum, Wasser allerdings nur 2.5 pCt. Das aus diesem Baryumsalz erhaltene Sulfamid krystallisirte aus Wasser in Blättchen, die bei 130° schmolzen. Wegen Mangel an Material konnte ich auf eine ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen noch nicht eingehen.

Karlsruhe, im Juli 1886.

---

413. C. F. Roth: Ein neuer Apparat zur Bestimmung von Schmelzpunkten.

[Mittheilung aus dem neuen chemischen Institut zu Kiel.]

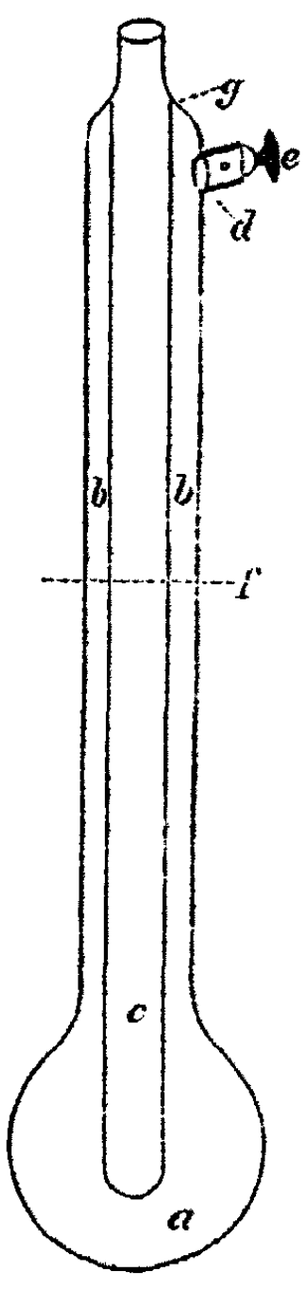
(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Angaben über den Schmelzpunkt eines Körpers beziehen sich in den chemischen Abhandlungen im Allgemeinen auf den uncorrigirten Schmelzpunkt desselben. In den meisten Fällen wird die Correctur vernachlässigt, trotzdem die Angaben durch die Correctur sowohl für die Literatur, als auch für den praktischen Chemiker erhöhten Werth erhalten. Würde die Correctur durchgehends eingeführt, so würden die jetzt so häufigen Differenzen zwischen den angegebenen und den gefundenen Zahlen vielfach fortfallen. Für denjenigen, welcher den Schmelzpunkt eines neuen Körpers bestimmt, mag das glatte Schmelzen desselben vielleicht Hauptzweck der Operation sein. Einem

Andern jedoch, welcher den Schmelzpunkt später als Hülfsmittel zur Identificirung des Körpers benutzen will, ist eine vollständige Uebereinstimmung seines gefundenen Schmelzpunkts mit dem früher angegebenen höchst erwünscht, ja für ihn nöthig.

Die Differenzen in den Angaben uncorrigirter Schmelzpunkte werden wahrscheinlich noch dadurch vergrössert, dass die Bestimmungen derselben nicht einheitlich geschehen. Zum Theil werden sie ausgeführt, indem man das Thermometer direct in Schwefelsäure eintaucht, zum Theil nach der Methode von **Anschütz**, wobei sich das Thermometer dem grössten Theil seiner Scala nach in einem Luftbade befindet. Die mittlere Temperatur wird bei letzterer Methode eine grössere wie bei ersterer und demgemäss auch die Differenz zwischen den gefundenen Schmelzpunkten eine grössere sein.

Um nun Schmelzpunktsbestimmungen stets unter denselben Bedingungen ausführen zu können und der jedesmaligen Correctur derselben zu entgehen, habe ich nebenstehenden Apparat construirt, bei dessen Gebrauch ich gleich direct den corrigirten Schmelzpunkt ablesen zu können hoffte.



In einen Rundkolben *a* von 65 mm Durchmesser und 200 mm langem, 28 mm weitem Halse *b* ist ein 15 mm weites Glasrohr *c* bis 17 mm vom Boden des Rundkolbens eingelassen. Dieses Rohr ist unten geschlossen, oben bei *g* mit dem Kolbenhalse *b* verschmolzen. Bei *d* ist ein 11 mm weiter Tubus eingelassen, welcher seitlich eine runde Oeffnung besitzt. In diesen Tubus passt ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel *e*, an welchem sich gleichfalls eine seitliche Oeffnung befindet.

Vor dem Gebrauche wird der Kolben *a* durch den Tubus mit concentrirter farbloser Schwefelsäure bis zur Marke *f* etwa gefüllt, dann wird der Stopfen *e* so eingefügt, dass die beiden seitlichen Oeffnungen von *e* und *d* correspondiren. Wird nun die Schwefelsäure erhitzt, so steigt sie in *b* in die Höhe und so befindet sich ein in *c* eingeführtes Thermometer bis nahezu 280° in einem von heisser Schwefelsäure umschlossenen Luftbade.

Meine nächste Aufgabe bestand darin, nachzuweisen, ob in diesem Luftbade überall eine gleiche Temperatur herrsche oder ob in verschiedener Höhe desselben Temperaturdifferenzen auftreten. Letzteres ist der Fall; doch sind die gefundenen Differenzen sehr geringe. Beim Anwärmen (60 bis 70°) besteht eine Differenz von 8°, die sich

aber durch verlangsamtes Erwärmen bis auf 3—4° herabdrücken lässt. In höherer Temperatur tritt allmählich auch bei fortschreitendem Erwärmen von selbst ein Ausgleich ein, und gegen 150° beträgt die Differenz wiederum 3—4°; ein weiterer Ausgleich der Temperaturen findet nun nicht mehr statt. Die Grösse der Correctur, welche diese Differenz bei einer Schmelzpunktbestimmung hervorruft, ist = 0.16°, eine Grösse, die wir um so mehr vernachlässigen dürfen, als auch die jetzige Methode der Schmelzpunktscorrection gleich grosse, ja grössere Differenzen nicht ausschliesst.

Hiernach müssten die in vorbeschriebenem Apparate abgelesenen Schmelzpunkte corrigirte sein. Und in der That wies ich experimentell nach, dass die gefundenen Schmelzpunkte mit solchen, die in freier Schwefelsäure bestimmt und nach bekannter Formel[1]) corrigirt sind, so nahe, wie es Beobachtungsfehler zulassen, übereinstimmen.

Ich benutzte zu folgenden Bestimmungen ein und dasselbe Thermometer. Bei den Bestimmungen in freier Schwefelsäure tauchte es bis —10° seiner Scala in dieselbe ein. Bei den Bestimmungen im Schmelzpunktsapparat war das Thermometer bis 280° von Schwefelsäure umgeben.

		Schmelzpunkt bestimmt in		
	mittl. Temp.	H_2SO_4	Apparat	corrig.
Benzoësäure	35°	121.5°	123°	123.3°
Harnstoff	35°	132°	135.5—134°	134.1°
α-Picolinquecksilberdoppelsalz	35°	154°	156.5—157°	157°
Pyridinquecksilberdoppelsalz	40°	174.5°	178°	178.4°
β-Dinitronaphtalin	35°	168.5°	172°	172.2°
Nicotinsäure	50°	228°	235°	234.6°

Praktisch hat sich der Apparat auf's Beste bewährt. Die Schwefelsäure, welche ich vor einem Jahre einfüllte, ist heute noch ebenso farblos und nahezu von demselben specifischen Gewicht wie damals. Vor Allem aber ist hervorzuheben, dass sich in ihm die Schmelzpunktsbestimmungen sehr scharf ausführen lassen, weil so leicht kein Ueberhitzen der Schwefelsäure eintritt, obschon zur Erreichung höherer Temperaturen mit lebhafter Flamme erhitzt werden muss. Einerseits verhindert die im Apparate befindliche verhältnissmässig grosse Menge Säure ein solches Ueberhitzen, andrerseits wird durch den Druck, welchen die hohe Säule in *b* auf *a* ausübt, ein ausserordentlich lebhafter Austausch zwischen den kälteren und wärmeren Säureschichten

[1]) $0.000156\, a\, (t - t_0)$.
t Ablesung des Thermometers.
t_0 die Temperatur.
a die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens.

bewirkt, wodurch einem Ueberhitzen gleichfalls energisch entgegengewirkt wird. Dem gegenüber muss ich den einzigen Uebelstand des Apparates hervorheben, dass sich in ihm Temperaturen, die über 250° liegen, schwierig erreichen lassen.

Hr. Franz Müller in Bonn hat mir den Apparat in sehr schöner, sauberer Ausführung angefertigt.

414. C. Scheibler: Ueber das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockene Kohlensäure.

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Durch eine auf dem Kaiserlich Deutschen Patentamte sich abspielende Streitfrage war ich veranlasst, das Verhalten getrockneten Kohlensäuregases gegen die alkalischen Erden und deren Hydrate festzustellen, und da die hierbei erhaltenen Resultate auch in wissenschaftlicher Hinsicht von Interesse sind, so will ich nicht unterlassen, dieselben hier bekannt zu machen.

In der erwähnten Streitsache handelte es sich um die Frage: ob ein bestimmt charakterisirtes Strontiumdihydrat ($SrO, 2H_2O$) als solches existire, oder ob nicht vielmehr eine Strontium-Wasserverbindung von der procentischen Zusammensetzung eines Dihydrats ein Monohydrat (SrO, H_2O) sei, welchem ein wasserreicheres Hydrat (vielleicht $Sr(OH)_2 + 8H_2O$) beigemengt ist. Ich vertrat die letztere Anschauung, welcher sich auch das Kaiserliche Patentamt in seiner ersten Entscheidung anschloss.

Gegen diese Entscheidung wurde der Beschwerdeweg beschritten, und hierbei brachte mein Gegner ein Gutachten vor, in welchem vier Analysen von angeblichen Strontiandihydraten aufgeführt waren, die vortrefflich zu der Formel $SrO, 2H_2O$ passten, und die man bei oberflächlichem Anblick für richtig hätte halten können, weil die Summe aller analytisch bestimmten procentischen Haupt- und Nebenbestandtheile stets nahezu 100 (nämlich 100.13, 99.82, 100.25 und 99.92) ergab. Bei der Schilderung des analytischen Ganges, der bei der Ausführung dieser Analysen angeblich befolgt worden war, behauptet nun aber der Verfasser des Gutachtens die Bestimmung des Wassers in folgender Weise bewirkt zu haben:

»Die Wasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge des Pulvers (gelöschtes Aetzstrontium) in einer Röhre auf 110° bis 120° C. erhitzt wurde, während völlig trockenes Kohlensäuregas langsam darüber geleitet wurde. Das ausgetriebene Wasser wurde in Schwefelsäure aufgefangen und gewogen.«

Da diese Angabe mit meinen Erfahrungen in schroffstem Widerspruch stand, so sah ich mich veranlasst, in meiner am 7. April d. J. dem Patentamte eingereichten Erwiderung auf vorgedachte Beschwerde Folgendes zu bemerken:

»Ich bestreite ganz entschieden, dass man aus den pulverigen Hydraten des Strontiums das vorhandene Wasser in dieser Weise völlig austreiben kann. Ich habe diese Operation wiederholt ausgeführt und ausführen lassen, selbst bei Temperaturen von 150° C. und darüber, aber immer mit negativem Erfolg, d. h. es blieben einerseits stets ganz erhebliche Mengen von Wasser, mehrere volle Procente betragend, unausgetrieben in dem Trockenrückstand zurück, während andererseits der Rückstand niemals so viel Kohlensäure aufgenommen hatte, als er der Menge des Strontiumoxyds nach hätte aufnehmen müssen.«

Zur weiteren Klarstellung dieses Verhaltens der Strontiumhydrate gegen trockenes Kohlensäuregas habe ich nicht allein selbst die weiter unten aufgeführten Versuche angestellt, sondern ich habe auch Angesichts der Wichtigkeit, die gegenwärtig diese Frage für die, die Strontiumhydrate benutzende Zuckerindustrie hat, Hrn. Dr. Finkener, Professor an der Königlichen Bergakademie hierselbst, gebeten, sich über diese Frage gutachtlich zu äussern. In Folge dessen ging mir von Hrn. Finkener folgender Bericht zu:

»Auf Ihren Wunsch über das Verhalten des Strontiummonooxydhydrats gegen trockene Kohlensäure bei 120° C. Auskunft zu erhalten, habe ich folgende Versuche angestellt:

Etwa 6 g Strontiumcarbonat, dargestellt aus reinem Strontiumnitrat und Ammoniumcarbonat, wurden in einem Platintiegel bis zum constanten Gewicht bei beginnender Weissgluth erhitzt. Bei dieser Temperatur entweicht die Kohlensäure, ohne dass das entstehende Oxyd schmilzt. Dasselbe wurde aus dem Tiegel direct in eine gewogene Kugelröhre gebracht. Durch Wägen der Röhre und des beinahe entleerten, nochmals erhitzten Tiegels ergab sich das Gewicht des Oxyds und des bei der Ueberführung in die Kugelröhre aufgenommenen Wassers. Zum Löschen des Oxyds wurde durch die Kugelröhre bei 100 bis 110° C. Luft geleitet, welche bei 60° mit Wasserdampf gesättigt war. Als aus der austretenden Luft bei gewöhnlicher Temperatur sich reichlich Wasser condensirte, wurde nach

10 Minuten der feuchte Luftstrom durch einen trockenen ersetzt und die Kugelröhre abgekühlt. Durch Wägung ergab sich die aufgenommene Menge Wasser. Die Röhre wurde nun zwischen mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Trockenapparaten in einen Kohlensäurestrom eingeschaltet und im Verlauf von einer Stunde im Luftbad bis auf 125° C. erhitzt. Weder bei dem allmählichen Erhitzen, noch bei 125° C. condensirte sich aus der austretenden Kohlensäure Wasser, und es konnte auch keine Absorption von Kohlensäure bemerkt werden. Nach drei Stunden wurde die Kohlensäure durch Luft ersetzt und das Gewicht der Kugelröhre und des hinteren Absorptionsapparats ermittelt.

Da sich keine wesentliche Einwirkung der Kohlensäure ergab (siehe A), so wurde die Kugelröhre mit einem Kölbchen mit Wasser verbunden und auf einige Minuten evacuirt, wobei sich das Oxyd erwärmte. Nach dem Durchleiten von trockener Luft und Wägen der Apparate wurde die Behandlung mit Kohlensäure auf die angegebene Weise wiederholt; der Erfolg war nahezu derselbe (siehe B).

Nunmehr wurde das Oxyd im Vacuum wieder mit Wasserdampf etwa eine Viertelstunde lang in Berührung gebracht und nochmals in Kohlensäure erhitzt. Es zeigte sich jetzt bei 95° C. flüssiges Wasser am Ende der Kugelröhre, aber keine lebhafte Absorption von Kohlensäure (siehe C).

Nachdem die Aenderung durch Wägung festgestellt war, wurde die Kohlensäure noch eine Stunde bei 130° C. und eine halbe Stunde bei 140° übergeleitet (siehe D).

Zum Nachweis, dass die Operation richtig verlaufen war, wurde die Kohlensäure in dem Endproduct durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure entwickelt und durch die Gewichtszunahme eines Absorptionsapparates bestimmt (s. letzte Spalte D).

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Angewandtes Oxyd	4.0601 g.
Beim Einfüllen aufgenommenes Wasser . .	0.0040 »
Bei 100° C. aufgenommenes Wasser . . .	0.6310 »

A. Zusammensetzung des Oxydhydrats.

	Vor dem ersten Erhitzen in Kohlensäure. pCt.	Nach dem ersten Erhitzen in Kohlensäure. pCt.	Beim ersten Erhitzen ausgetrieben. pCt.
Strontiumoxyd . .	86.49	86.36	—
Wasser	13.51	13.45	0.04
Kohlensäure . . .	—	0.19	—

B. Zusammensetzung des Oxydhydrats.

	Vor dem zweiten Erhitzen in Kohlensäure. pCt.	Nach dem zweiten Erhitzen in Kohlensäure. pCt.	Beim zweiten Erhitzen ausgetrieben. pCt.
Strontiumoxyd . .	85.24	85.24	—
Wasser	14.45	14.45	0.12
Kohlensäure . . .	0.19	0.31	—

C. Zusammensetzung des Oxydhydrats.

	Vor dem dritten Erhitzen in Kohlensäure. pCt.	Nach dem dritten Erhitzen in Kohlensäure. pCt.	Beim dritten Erhitzen ausgetrieben. pCt.
Strontiumoxyd . .	80.76	84.41	—
Wasser	18.94	14.17	5.39
Kohlensäure . . .	0.30	1.42	—

D. Zusammensetzung des Oxydhydrats.

	Vor dem vierten Erhitzen in Kohlensäure. pCt.	Nach dem vierten Erhitzen in Kohlensäure. pCt.	In der Substanz gefunden. pCt.
Strontiumoxyd . .	—	84.48	—
Wasser	—	14.00	—
Kohlensäure . . .	—	1.52	1.56

Nach den vorliegenden Versuchen wird das Strontiummonooxydhydrat von trockener Kohlensäure bei 20 bis 140° nicht zersetzt, und von feuchter Kohlensäure nur langsam, so dass eine Bestimmung des Hydratwassers durch Erhitzen in Kohlensäure bei der angegebenen Temperatur nicht ausführbar ist.

Berlin, den 29. Mai 1886. Finkener.«

Dieser Bericht des Hrn. Finkener bestätigt also in vollem Maasse die Richtigkeit der oben erwähnten Stelle aus meiner, dem Patentamte eingereichten Beschwerde-Erwiderung.

Die Versuche nun, die ich selbst über das Verhalten der Erden und ihrer Hydrate gegen trockenes Kohlensäuregas angestellt habe, sind die folgenden:

I. Versuche bei höherer Temperatur.

Versuch A. Reinstes, gut getrocknetes Strontiumcarbonat wurde in einem Platintiegel zwei Stunden lang dem heftigsten Gebläsefeuer ausgesetzt. In zwei verschiedenen Mengen wurde erhalten:

	Menge a	Menge b
$SrCO_3$ vor dem Glühen . . .	11.5920	12.5104 g
SrO nach » » . . .	8.1232	8.6922 »
Entwichene CO_2	3.4688	3.8182 g,
oder in Procenten	29.92	30.52.

Die Theorie verlangt einen Kohlensäureverlust von 29.83 pCt.

Von solcherweise gewonnenem wasserfreiem Aetzstrontium wurde nach dem Erkalten rasch eine Menge in eine tarirte Röhre gebracht und gewogen; diese Menge betrug 2.3040 g. An dem einen weiteren Ende der Röhre, welches mit einem Gummipfropfen dicht verschlossen werden konnte, wurde ein Wasser enthaltendes Platinschiffchen eingeführt und die Röhre bei gewöhnlicher Lufttemperatur sich selbst überlassen. Nach zwei Tagen war das Wasser verdunstet und von dem Aetzstrontian aufgenommen, welcher sich dabei gelöscht hatte und zu einem zarten, weissen Pulver zerfallen war. Nach Entfernung des leeren Platinschiffchens wurde die Röhre gewogen und so die Menge des aufgenommenen Wassers bestimmt; sie betrug 0.6781 g. Die Bildung von Strontiummonohydrat $Sr(OH)_2$ hätte nur eine Aufnahme von 1 Molekül Wasser = 0.4007 g bedingt, die aufgenommene Wassermenge = 0.6781 g beträgt aber 1.692 Moleküle.

Ueber das gewässerte Strontiumoxyd wurde nun bei 150° C. acht Stunden hindurch ein langsamer Strom von sorgfältig getrockneter Kohlensäure geleitet und das ausgetriebene Wasser in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen. Nächstdem wurde die Kohlensäure durch getrocknete Luft verdrängt und die erkalteten Röhren darauf gewogen. Es wurde gefunden:

Gewicht des Strontiumhydrats	2.7207 g
Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs	0.2654 »

Da nun die Röhre mit dem Strontiumpräparat nur um 0.2614 g abgenommen hatte, so mussten 0.0040 g Kohlensäure aufgenommen sein, und der Röhreninhalt hatte demnach folgende Zusammensetzung:

Strontiumoxyd . . .	2.3040 g
Wasser	0.4127 »
Kohlensäure	0.0040 »
	2.7207 g.

Da 0.0040 g Kohlensäure 0.0094 g Aetzstrontian in Strontiumcarbonat überführen, so sind nur 0.49 pCt. des Röhreninhalts in Strontiumcarbonat verwandelt, während 99.51 pCt. Strontiumhydrat verblieben von der Zusammensetzung:

Strontiumoxyd . . .	2.2946 g	oder	84.76 pCt.
Wasser	0.4127 »	»	15.24 »
	2.7073 g	oder	100.00 pCt.

Hiernach besass der unzersetzte Theil des Röhreninhalts im Wesentlichen die Zusammensetzung des Strontiummonohydrats $Sr(OH)_2$, denn dieses verlangt:

Strontiumoxyd . . .	85.19 pCt.
Wasser	14.81 »
	100.00 pCt.

Der Röhreninhalt wurde nun nochmals drei Stunden lang im Kohlensäurestrome bei 150° C. behandelt, dabei aber weder eine bemerkenswerthe Gewichtsänderung des Versuchsrohrs, noch des vorgelegten Chlorcalciumrohrs beobachtet.

Versuch B. 2.6234 g Strontiumoxyd wurden ebenso wie bei Versuch A Wasserdämpfen ausgesetzt, wobei 3.3432 g gewässertes Strontiumoxyd erhalten wurden. Es waren also 0.7198 g Wasser, oder auf 1 Molekül SrO 1.578 Moleküle H_2O aufgenommen; vorhanden waren somit 0.4562 g Wasser in Form von Strontiummonohydrat und ausserdem 0.2636 g Wasser.

Nach vierstündiger Einwirkung trockener Kohlensäure bei 150° C. wog der Röhreninhalt 3.1154 g, während das vorgelegte Chlorcalciumrohr 0.2572 g Wasser aufgenommen hatte. Hiernach berechnet sich die Zusammensetzung des Röhreninhalts wie folgt:

Strontiumoxyd . . .	2.6234 g	oder	84.21 pCt.
Wasser	0.4626 »	»	14.85 »
Kohlensäure	0.0294 »	»	0.94 »
	3.1154 g	oder	100.00 pCt.

Man erkennt auch hier wieder, dass der Röhreninhalt nach der Kohlensäure-Einwirkung im Wesentlichen die Zusammensetzung des Strontiummonohydrats besitzt, dass also nur Wasser, welches darüber hinaus vorhanden war, durch Kohlensäure ausgetrieben worden ist.

Der Röhreninhalt wurde nun von Neuem einer dreistündigen Kohlensäure-Einwirkung bei 120° C. ausgesetzt, wobei aber keinerlei Veränderung constatirt werden konnte.

Die obige Zusammensetzung des Röhreninhalts nach dem Versuch lässt sich auch wie folgt umrechnen:

Strontiumoxyd	2.5542 g
Wasser	0.4626 »
Kohlensaures Strontium . . .	0.0986 »
	3.1154 g.

Zur Controle dieser Umrechnung und zum Beweise, dass der Röhreninhalt sich nur zu einem kleinen Antheil in Strontiumcarbonat umgewandelt hatte, wurde derselbe durch kochendes Wasser in Lösung gebracht, rasch filtrirt und ausgewaschen, worauf das Filtrat titrirt wurde. Hierbei wurden 2.4836 statt obiger 2.5542 g SrO gefunden.

Versuch C. 1.8979 g Aetzstrontium blieben vier Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur feuchter kohlensäurefreier Luft ausgesetzt. Nach dieser Zeit war das Gewicht desselben 2.5882 g; mithin war eine Wasseraufnahme von 0.6903 g eingetreten. 1 Molekül Aetzstrontium hatte also 2.0913 Moleküle Wasser aufgenommen.

Nach dreistündiger Einwirkung eines langsamen Stromes trockener Kohlensäure bei 120° C. war das Gewicht des Röhreninhalts 2.3094 g, während das vorgelegte Chlorcalciumrohr 0.4410 g Wasser aufgenommen hatte. Nachdem dann weitere zwei Stunden lang bei 110—120° C. langsam Kohlensäure übergeleitet war, ergab sich keine Gewichtsänderung mehr und der Versuch wurde als beendet angesehen.

Die Zusammensetzung des Röhreninhalts berechnet sich hiernach wie folgt:

Strontiumoxyd . . .	1.8979 g
Wasser	0.2493 »
Kohlensäure	0.1622 »
	2.3094 g.

Da nun 0.1622 g Kohlensäure 0.3815 g Strontiumoxyd in Strontiumcarbonat verwandeln, so waren neben letzterem, im Betrage von 23.54 pCt., noch 76.46 pCt. einer Strontian-Wasser-Verbindung vorhanden von folgender Zusammensetzung:

Strontiumoxyd . . .	1.5164 g oder	85.88 pCt.
Wasser	0.2493 » »	14.12 »
	1.7657 g oder	100.00 pCt.

Letztere procentische Mengen entsprechen wieder ziemlich genau der Zusammensetzung des Strontium m o n o hydrats. Durch Titration des gelösten Röhreninhalts wurden 1.584 g statt 1.5164 g Strontiumoxyd gefunden.

Versuch D. Um zu ermitteln, welche Veränderung das krystallisirte Hydrat $Sr(OH)_2 + 8\,aq$ erleidet, wurden 5.6469 g der frisch umkrystallisirten und zwischen Fliesspapier getrockneten Krystalle

vier Stunden hindurch im langsamen Kohlensäurestrom bei 150° C. erhitzt. Der Röhreninhalt zeigte hierauf ein Gewicht von 2.8802 g, während das Chlorcalciumrohr eine Zunahme von 3.1490 g erlitt. Da die Krystalle der Berechnung nach 3.4456 g Wasser und 2.2013 g Strontiumoxyd enthalten, so berechnet sich die Zusammensetzung des erhitzten Rückstandes wie folgt:

Strontiumoxyd . . .	2.2013 g
Wasser	0.2966 »
Kohlensäure	0.3823 »
	2.8802 g.

Da nun 0.3823 g Kohlensäure 0.8993 g Strontiumoxyd bilden, so besteht der Rückstand aus 44.50 pCt. Strontiumcarbonat und 55.50 pCt. eines Restes, welcher enthalten muss:

Strontiumoxyd . . .	1.3020 g	oder	81.45 pCt.
Wasser	0.2966 »	»	18.55 »
	1.5986 g		100.00 pCt.

Dass der Versuch nicht so gut stimmende Zahlen lieferte, wie die vorhergehenden, wird erklärbar, sobald man annimmt, dass das umkrystallisirte Salz $Sr(OH)_2 + 8\,aq$ etwas verwittert war und nicht mehr volle 8 Moleküle Krystallwasser besass. Immerhin aber zeigt derselbe, dass auch bei der Entwässerung des Hydrats $Sr(OH)_2 + 8\,aq$ im Kohlensäurestrome ein unzersetzter Rückstand von der Zusammensetzung des Strontiummonohydrats hinterbleibt.

Versuch E. Das frisch krystallisirte, durch scharfes Abpressen möglichst getrocknete Baryumhydrat $Ba(OH)_2 + 8\,aq$ giebt nach den vorliegenden Angaben beim Trocknen bei 100—110° C. nur 7 Aequivalente Wasser ab, indem ein Hydrat von der Formel $Ba(OH)_2 + 1\,aq$ hinterbleibt. Der Versuch hat diese Angabe bestätigt, denn 2.6760 g des krystallisirten Hydrats gaben, im kohlensäurefreien Luftstrom erhitzt, 1.0753 g Wasser oder 40.18 pCt. ab. Die Formel $Ba(OH)_2 + 1\,aq$ setzt einen Wasserverlust von 40.00 pCt. voraus.

Die hinterbliebenen 1.6007 g des Hydrats $Ba(OH)_2 + 1\,aq$ wurden nun drei Stunden lang in einem Strome trockener Kohlensäure bei 110—120° C. erhitzt. Der Röhreninhalt wog nun 1.5971 g, während die vorgelegte Chlorcalciumröhre eine Gewichtsvermehrung von nur 0.0008 g zeigte. Es hatte also keine beachtenswerthe Einwirkung stattgefunden. Dem entsprechend zeigte sich auch der Röhreninhalt bis auf eine geringe Trübung in heissem Wasser auflöslich, und die Titrirung der Auflösung bestätigte das Vorhandensein der unveränderten Menge des angewandten Hydrats.

Versuch F. 0.8884 g frisch gebrannten Aetzkalkes wurden drei Tage lang feuchter Luft ausgesetzt; das Gewicht betrug alsdann

1.2250 g; es hatte also eine Absorption von 0.3366 g Wasser stattgefunden, oder 1 Molekül Aetzkalk hatte 1.1787 Moleküle Wasser aufgenommen.

Nach dreistündigem Erhitzen im langsamen Kohlensäurestrome bei 120° C. wog die rückständige Masse 1.2034 g, und die Chlorcalciumröhre hatte 0.0646 g Wasser aufgenommen. Der Röhreninhalt musste hiernach folgende Zusammensetzung haben:

Calciumoxyd	0.8884 g
Wasser	0.2720 »
Kohlensäure	0.0430 »
	1.2034 g

oder er bestand aus 0.0977 g = 8.12 pCt. kohlensaurem Calcium und aus 1.1057 g = 91.88 pCt. eines Hydrats von der Zusammensetzung:

Calciumoxyd . .	0.8337 g	oder in 100 Theilen aus 75.40 pCt.
Wasser	0.2720 »	» » » » » 24.60 »
	1.1057 g	100.00 pCt.

Dies entspricht aber der Formel $Ca(OH)_2$, denn diese verlangt:

Calciumoxyd	75.68 pCt.
Wasser	24.32 »
	100.00 pCt.

Durch Titrirung des mit Hülfe einer zehnprocentigen Rohrzuckerlösung aufgelösten und filtrirten Röhreninhalts wurden 0.7770 g statt 0.8337 g CaO gefunden.

II. Versuche bei gewöhnlicher Lufttemperatur.

Diese wurden in der Weise ausgeführt, dass die Oxyde und Oxydhydrate der alkalischen Erden in ein mit trockener Kohlensäure gefülltes, über Quecksilber abgesperrtes Eudiometer in ungewogenen Mengen gebracht wurden. Es wurden so nacheinander Aetzstrontium SrO, Strontiummonohydrat $Sr(OH)_2$, Calciumoxyd CaO, Calciummonohydrat $Ca(OH)_2$ und einfach gewässertes Baryummonohydrat $Ba(OH)_2 + 1$ aq verwendet, welche tagelang im Eudiometer der Kohlensäure-Einwirkung ausgesetzt blieben. In keinem Falle aber fand eine Absorption der Kohlensäure durch die genannten Verbindungen statt, während dieselbe begreiflich sogleich rasch vor sich ging, sobald Wasser in die Eudiometerröhre eingeführt wurde.

Aus den vorstehenden Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

1. Wasserfreie Kohlensäure verbindet sich nicht mit den ätzenden wasserfreien Oxyden der Erdmetalle und ebensowenig mit den Monohydraten derselben, sowie auch nicht mit dem einfach gewässerten Baryummonohydrat $Ba(OH)_2 + 1$ aq.

2. Wenn die Erdhydrate: $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ und $Ba(OH)_2 + 1\,aq$ mehr Wasser enthalten als diesen Formeln entspricht, so wird dieser Wasserüberschuss bei Temperaturen über 100° C. lediglich durch die Wärmeeinwirkung frei und dann durch den Kohlensäurestrom fortgeführt, wie ihn auch jeder andere indifferente Gasstrom fortführen würde, aber, indem hierbei feuchtes Kohlensäuregas entsteht, wirkt dieses dann auch partiell zurück auf die Monohydrate unter Bildung von Carbonaten ein, deren Menge um so grösser ausfällt, je bedeutender das freigewordene Wasserquantum ist. Die vollständige Ueberführung der Oxydhydrate in Carbonate gelingt aber selbst in dem Falle nicht, wenn das frei werdende Wasserquantum ein Maximum beträgt, wie für das krystallisirte Hydrat $Sr(OH)_2 + 8\,aq$ gezeigt wurde.

3. Die Benutzung eines trockenen Kohlensäurestroms, um mit demselben das von den alkalischen Erden gebundene Wasser in der Wärme auszutreiben und die Erden selbst vollkommen in Carbonate zu verwandeln, ist als analytische Methode nicht zulässig.

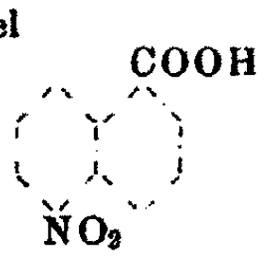
---

415. Å. G. Ekstrand: Untersuchungen über Naphtoësäuren.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Anschluss an meine Versuche mit der Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 215°, von denen ich neulich[1]) berichtet, sind auch einige Verhältnisse der isomeren Säure vom Schmelzpunkt 239°, deren Constitution durch die Formel



auszudrücken ist[2]), studirt worden.

Die aus der Nitrosäure durch Reduction mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung erhaltene Amidosäure vom Schmelzpunkt 211° bis 212°[3]) wurde in der Weise diazotirt, dass in einen abgekühlten,

[1]) Diese Berichte XIX, 1131.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2881.
[3]) Diese Berichte XVIII, 78.

dünnen Brei von 1 Molekül Amidosäure und 2 Molekülen Schwefelsäure eine Lösung von 1 Molekül Kaliumnitrit eingegossen wurde; oder die Säure wurde mit etwas mehr als 1 Molekül Kaliumnitrit in schwacher Kalilauge gelöst und die Lösung in feinem Strahle zu einer grossen Menge verdünnter, abgekühlter Schwefelsäure gesetzt. Nachher wurde anhaltend erhitzt, wobei unter Gasentwickelung rothe Flocken ausfielen. Diese Verbindung war sehr wenig löslich in Alkohol und Eisessig und konnte nicht in deutlichen Krystallen erhalten werden. Das Aussehen der Verbindung blieb unverändert auch nach Erhitzen mit Wasser oder Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre. Behufs Reinigung wurde sie daher in Baryumhydrat gelöst, das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser ausgekocht. Getrocknet stellte die Substanz ein braunrothes Pulver dar, das mit Alkalien tiefrothe Lösungen gab. Der Schmelzpunkt war kein glatter, und erst gegen 285° war der Körper vollständig geschmolzen.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$
C	—	68.85	—	69.56 pCt.
H	—	4.35	—	3.82 »
N	6.02	—	5.91	5.53 »

Wie ersichtlich, stimmen die gefundenen Zahlen annähernd zu der Formel $C_{44}H_{29}N_3O_{10}$, aber wie diese zu deuten ist, lässt sich vorläufig nicht mit Bestimmtheit entscheiden, obwohl es sehr nahe liegt, die Verbindung unter die sogenannten Azofarbstoffe einzureihen; man würde sich nämlich die Sache so vorstellen können, dass die Amidosäure theilweise der Einwirkung der salpetrigen Säure entgangen ist, und dass die gebildete Diazosäure gleichzeitig auf unveränderte Amidosäure und auf durch die Erhitzung entstandene Oxysäure eingewirkt hat, was zu einer Zerlegung der angeführten Formel im folgenden Sinne führen könnte:

$$C_{44}H_{29}N_3O_{10} = CO_2H \,.\, C_{10}H_6N_2 - + C_{10}H_6NH_2CO_2H + 2\,C_{10}H_6OH \,.\, CO_2H - 3\,H.$$

Wenn dem so ist, so muss doch die Atomverkettung hier eine andere sein als in den gewöhnlichen Azofarbstoffen, indem für den Zusammenhang des Moleküles die Auflösung der doppelten Bindung zwischen den Diazostickstoffatomen nöthig erscheint.

Wenn ich bei den Diazotirungsversuchen mehr Kaliumnitrit verwendete, wurden ähnliche Verbindungen erhalten, die jedoch nicht identisch mit der eben genannten zu sein schienen; dagegen habe ich eine Oxysäure, deren Darstellung das Hauptziel meiner Versuche war, noch nicht erhalten können. Zur Charakteristik der obigen Verbindung gehört noch, dass sie durch Zinn und Chlorwasserstoffsäure keine sicht-

bare Veränderung erlitt. In concentrirter Schwefelsäure war sie löslich, bei Zusatz von Wasser aber fiel ein violettrother Niederschlag aus, wahrscheinlich die unveränderte Substanz.

Wenn die Mononitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 239° mit rauchender Salpetersäure gelinde erhitzt wurde, ging sie in Lösung, und nach einigem Stehen setzte sich daraus ein Krystallbrei ab. War nicht zu viel Salpetersäure genommen, so begann die Abscheidung schon während des Erhitzens auf dem Wasserbade. Die Krystalle wurden auf das Saugfilter gebracht, mit Sodalösung digerirt und das Filtrat wieder mit Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der so erhaltene Niederschlag gab nach Reinigen mit warmem Alkohol die früher[1]) von mir beschriebene Dinitro-*α*-naphtoësäure, deren Schmelzpunkt bei 265° liegt. Durch die Darstellung des Aethyläthers wurde die Identität bestätigt, indem der Aether den früher gefundenen Schmelzpunkt 143° zeigte. Die Ausbeute an dieser Dinitro-*α*-naphtoësäure ist ziemlich gut, indem bei mehreren Versuchen gegen 50 pCt. der angewandten Mononitrosäure erhalten worden sind. Obwohl diese Säure nun das Hauptproduct der Reaction bildet, entstehen doch auch andere fassbare Producte dabei, die hauptsächlich in der salpetersauren Mutterlauge enthalten sind. Diese Mutterlauge wurde mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag mit Sodalösung digerirt. Der dabei ungelöst bleibende indifferente Körper trat nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig in langen, gelben Nadeln auf vom Schmelzpunkt 212° und war also das sogenannte *α*-Dinitronaphtalin. Das Filtrat davon setzte nach Eindampfen bald kleine, gelbe, glänzende Krystallschuppen ab und nach weiterem Einengen noch etwas von derselben Verbindung, die das Natriumsalz der folgenden Dinitro-*α*-naphtoësäure war. Die Mutterlauge wurde bei fortgesetztem Eindunsten immer dunkler, fast schwarz, was auf eine Zersetzung hindeutete, und wurde daher mit Chlorwasserstoffsäure gefällt, wobei unter lebhafter Gasentwickelung eine harzige Masse ausfiel.

Dinitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 215°.

Das eben genannte Natriumsalz dieser Säure wurde behufs Reinigung entweder aus Wasser umkrystallisirt oder auch nur mit kaltem Wasser, worin es ziemlich schwer löslich war, gewaschen. Die Säure selbst wurde sodann mit Chlorwasserstoffsäure abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei sie in kleinen, seideglänzenden Nadeln oder Blättern erhalten wurde, die bei 215° schmolzen. Um die Säure völlig rein zu bekommen, wurde sie in ihren Aethyläther

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1600.

übergeführt und dieser nach Umkrystallisiren wiederum in die Säure verwandelt; die so gewonnene Säure zeigte denselben Schmelzpunkt 215°.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{10}H_5(NO_2)_2COOH$
C	—	50.66	50.38 pCt.
H	—	2.85	2.29 »
N	10.93	—	10.68 »

Die Säure war leicht löslich in Alkohol und Eisessig und auch in warmem Aether, schwer oder kaum löslich in Benzol und Ligroïn; in kochendem Wasser war sie auch etwas löslich und krystallisirte daraus in kleinen, farblosen Schuppen. Die Ausbeute an dieser Säure scheint gegen 5 pCt. der angewandten Mononitrosäure zu sein.

Der Aethyläther wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas erhalten. Die Lösung erstarrte bald zu einem Brei von zusammengefilzten Nädelchen, die nach Absaugen der Mutterlauge durch Digeriren mit Ammoniak von unveränderter Säure gereinigt wurden. Nach Lösen in warmem Alkohol krystallisirte der Aether in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 137°. Dieser Aether ist schwerer löslich in Alkohol als die Säure selbst. Aus dem Aether wurde die Säure durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Nitroamido-α-naphtoësäure.

Die ammoniakalische Lösung der vorigen Dinitro-α-naphtoësäure wurde mit Schwefelwasserstoff gesättigt, wobei die Lösung roth gefärbt wurde, und der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff durch Erhitzen auf dem Wasserbade entfernt. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Schwefel wurde mit Essigsäure versetzt und der im ersten Augenblicke entstehende flockige Niederschlag abfiltrirt. Zum Filtrate wurde nun etwas Natronlauge gesetzt, um den Säureüberschuss abzustumpfen; es fiel dann bald ein krystallinischer Niederschlag heraus, der aus mikroskopischen Nädelchen bestand und in feuchtem Zustande rothgelb, in getrocknetem gelb war.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5NO_2NH_2COOH$
N	12.01	12.06 pCt.

Wenn die Dinitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 265° in derselben Weise behandelt wurde, d. h. wenn ihre ammoniakalische Lösung mit Schwefelwasserstoff reducirt wurde, trat bald eine intensiv blaue Färbung ein. Nachdem der Ueberschuss an Schwefelwasserstoff verjagt war, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und vom ausgeschiedenen Schwefel durch Decantiren und Coliren befreit. Im Filtrate rief Essigsäure einen tiefblauen Niederschlag hervor.

Diese Verbindung war sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Benzol und Toluol, und schied sich aus Alkohol und Eisessig als unkrystallinische Flocken aus. In Ammoniak, Kali- und Natronlauge, sowie in Pottasche- und Sodalösung war sie dagegen löslich und gab damit prachtvoll blaue Lösungen. Zur Reinigung wurde sie wieder in Ammoniak gelöst und mit Essigsäure ausgefällt. Das getrocknete Pulver hatte einen bräunlichen Metallglanz. Der Schmelzpunkt lag sehr hoch, indem bei 290° noch kein Weichwerden sich zeigte.

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{11}H_7N_2O_4$	für $C_{11}H_6N_2O_4$
C	—	57.23	57.39	—	57.14	57.39 pCt.
H	—	3.63	3.59	—	3.03	2.61 »
N	11.83	—	—	11.93	12.12	12.17 »

Die zu den Analysen 1 und 2 angewandte Substanz war von einer anderen Bereitung, als die zu 3 und 4 verwendete.

Die Formel $C_{11}H_7N_2O_4$, für welche der Analysenbefund recht gut stimmt, könnte zwar eine Dinitrohydrazonaphtoësäure repräsentiren: $2\,C_{11}H_7N_2O_4 = CO_2H.C_{10}H_5NO_2NH\cdots NHNO_2C_{10}H_5CO_2H$, und die Bildung der Säure würde auch für eine derartige Zusammensetzung sprechen, aber die Eigenschaften der Säure sind nicht im Einklange damit, vielmehr gleicht sie in ihrem Verhalten sehr den von Michler[1]) untersuchten Diazoxybenzoësäuren, die durch Reduction der Dinitrobenzoësäuren entstehen, und denen die Constitution $CO_2H.C_6H_3\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle O$ zukommen soll. Für die hier in Frage stehende Säure mit einem Mehrgehalt von 1 Atom Sauerstoff im Molekül wird die Sache etwas verwickelter, doch bleibt vorläufig nichts übrig, als auch hier eine derartige Bindungsform anzunehmen, nämlich $CO_2HC_{10}H_5\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\rangle O_2$; wenigstens scheint diese Formel wahrscheinlicher als diejenige einer nitrirten Hydrazonaphtoësäure.

Die Alkalisalze der neuen Säure konnten nicht krystallisirt erhalten werden, sondern trockneten zu bronceglänzenden Lacken ein, ähnlich der Säure selbst; übrigens waren die Metallsalze der Säure nicht löslich, nicht einmal die Baryum- und Calciumsalze, sondern bildeten amorphe Niederschläge von blauschwarzer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löste sich die Säure ein wenig mit indigblauer Farbe. Durch Wasser wurde jedoch die Säure niedergeschlagen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 175, 152.

und die Lösung entfärbt. Von Zinn und Chlorwasserstoffsäure wurde die Säure nicht angegriffen. Mit der Annahme einer directen Bindung zwischen den Stickstoffatomen findet diese grosse Beständigkeit gegen Reductionsmittel ihre Erklärung.

Dieselbe Verbindung wurde auch dann erhalten, wenn eine alkalische Lösung der Dinitro-*α*-naphtoësäure mit einer Lösung von Zinnoxydulnatrium oder mit Zinkstaub versetzt wurde, indem dabei intensive Blaufärbung eintrat; in einer alkoholischen Lösung brachten Zinn und Chlorwasserstoffsäure dieselbe Erscheinung hervor.

Trinitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 236°.

Die Dinitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 265° wurde in Salpeterschwefelsäure gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt; am anderen Tage wurde viel Wasser zugesetzt und der entstandene Niederschlag auf das Filter gebracht und mit wenig Alkohol gekocht; dabei blieb ein Theil zurück, während ein anderer in Lösung ging. Aus der Lösung krystallisirten gröbere und feinere Nadeln vom ungefähren Schmelzpunkt 232°. Die Verbindung wurde jetzt aus schwachem Weingeist umkrystallisirt und bildete dann haarfeine, lange Nadeln, deren Schmelzpunkt jedoch nicht constant blieb. Ich liess daher schliesslich die Säure langsam aus starkem Alkohol krystallisiren und erhielt sie dabei als harte Nadeln, deren Schmelzpunkt scharf bei 236° lag.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$
N	13.93	13.68 pCt.

Die Säure war sehr leicht löslich in Alkohol.

Der Aethyläther wurde aus dem Silbersalze der Säure dargestellt, indem dieses mit Jodäthyl $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Der Aether krystallisirte aus Alkohol in kleinen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die bei 191° schmolzen; sie waren schwerer löslich in Alkohol als die Säure selbst.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOC_2H_5$
C	46.99	46.57 pCt.
H	3.54	2.65 »

Trinitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 293°.

Bei der Nitrirung von Dinitro-*α*-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 265° mit rauchender Salpetersäure allein oder mit Salpeterschwefelsäure, beides unter Erwärmen, bildete sich je nach den Umständen mehr oder weniger von einer anderen Trinitronaphtoësäure, die in Alkohol ziemlich schwer löslich war. Die grösste Ausbeute an dieser Säure habe ich erhalten, wenn ich die Dinitronaphtoë-

säure längere Zeit mit einer Mischung von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42 und rauchender Säure fast zum Kochen erhitzt habe. Beim Erkalten der Lösung setzte sich eine Masse kleiner Nadeln ab, die von der Mutterlauge getrennt und aus Eisessig umkrystallisirt wurden; die Verbindung bildete dann kleine, harte, kubische Krystalle, die bei 293° schmolzen, obwohl sie schon vorher etwas zu dunkeln und zu erweichen anfingen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOH$
N	13.76	13.68 pCt.

Der Aethyläther wurde durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas erhalten und krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 150°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4(NO_2)_3COOC_2H_5$
C	46.40	46.57 pCt.
H	3.23	2.65 »

Bei meinen Nitrirungsversuchen habe ich nie mehr als zwei Mononitro-α-naphtoësäuren bekommen, obwohl die Theorie deren noch fünf voraussehen lässt. Durch Nitriren des α-Naphtonitriles ist Graeff[1]) zu einer Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 255° gelangt, und ich glaubte daher durch Nitriren des α-Naphtamides und Verseifung des gebildeten Nitroproductes entweder diese oder vielleicht neue Nitro-α-naphtoësäuren zu erhalten. Das α-Naphtamid löste sich ziemlich leicht in überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.42, und die Lösung, mit etwas rauchender Säure versetzt, wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Product wurde mit Wasser ausgefällt, gewaschen und mit Ammoniak digerirt, um gebildete Säure zu entfernen, und schliesslich der Rückstand mit wenig Alkohol ausgekocht, wobei hauptsächlich unverändertes Naphtamid aufgenommen wurde. Das ungelöst gebliebene wurde durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol gereinigt.

Das so erzielte Nitronaphtamid schmolz bei 280° und krystallisirte aus Alkohol, worin es sehr schwer löslich war, in feinen, farblosen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6NO_2CONH_2$
N	13.17	12.96 pCt.

Um aus diesem Nitronaphtamid die entsprechende Nitrosäure zu erhalten, wurde es mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohre 2 bis 3 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Rohr mit gelben Nadeln gefüllt, die in Ammoniak unlöslich waren und nach Umkrystallisiren aus Eisessig bei 260—261°

[1]) Diese Berichte XVI, 2252.

schmolzen. Es lag also das früher[1]) beschriebene Dichlornaphtostyril vor, d. h. das durch Nitriren des α-Naphtamides erhaltene Nitronaphtamid entspricht der schon bekannten Mononitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 215°, und beim Nitriren des α-Naphtamides erhält man, wie es scheint, fast nur dieses Nitronaphtamid, eine Verbindung, auf die ich später wahrscheinlich zurückkommen werde.

Upsala, Juli 1886. Universitätslaboratorium.

---

416. K. Heumann und Th. Heidlberg: Ueber den Einfluss substituirender Elemente und Radicale auf die Nuance einiger Farbstoffe. I.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ohne Zweifel besteht zwischen der Farbe einer Verbindung und ihrer Zusammensetzung der innigste Zusammenhang, aber es ist bisjetzt doch nur in überaus spärlicher Weise gelungen, gewisse Gesetzmässigkeiten in dieser Beziehung zu beobachten.

Naturgemäss richtet sich die Aufmerksamkeit zunächst auf die lebhaft gefärbten Verbindungen und insbesondere auf die eigentlichen Farbstoffe. Bei vielen Klassen der letzteren lassen sich zwar gewisse Regelmässigkeiten zwischen Zusammensetzung resp. Constitution und Farbe erkennen, versucht man aber ein allgemeineres Gesetz daraus abzuleiten, so ergiebt es sich, dass hierzu nur eine bei weitem nicht genügende Anzahl von Beobachtungen vorliegt. Wir beabsichtigen nun, einige dieser Lücken auszufüllen, um so wenigstens bei den wichtigsten Theerfarbstoffen den Einfluss mancher substituirender Elemente und Radicale genauer festzustellen und womöglich zu allgemeinen Schlussfolgerungen zu gelangen.

Einführung von Chlor in das Molekül des Parafuchsins.

Die Einführung von Chloratomen in das Molekül des Pararosanilins konnte geschehen durch Anwendung von chlorirten Materialien bei der Herstellung des Pararosanilins oder durch Chlorirung des fertigen Farbstoffs resp. der Farbbase. Der erstere Weg musste ein Product von im Voraus bekannter Constitution liefern, und wir schlugen ihn deshalb zuerst ein.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1133.

Wird Paratoluidin gemeinschaftlich mit einem chlorirten Anilin durch Arsensäure oxydirt, so ist die Bildung eines Dichlorpararosanilins zu erwarten. Dagegen muss ein Monochlorpararosanilin entstehen durch Oxydation eines Gemenges aus gechlortem Paratoluidin und Anilin. Die Bildung eines Rosanilinfarbstoffes setzte voraus, dass die Parastelle zur Amidogruppe in jenen Basen für den Eingriff des Methankohlenstoffes leicht disponibel ist, und es war daher zu erwarten, dass bei Anwendung eines Amins, in welchem die Parastelle durch Chlor ersetzt ist, die Farbstoffbildung nur schwierig oder gar nicht eintritt.

Geprüft wurden in dieser Hinsicht Gemenge von Paratoluidin mit Ortho-, Meta- und Parachloranilin in der Arsensäureschmelze.

Dichlorpararosanilin, $\overset{(1)}{C}(OH)\begin{cases} C_6H_4\overset{(4)}{N}H_2 \\ C_6H_3\overset{(3)}{Cl}\overset{(4)}{N}H_2 \\ C_6H_3\overset{(3)}{Cl}\overset{(4)}{N}H_2 \end{cases}$.

Es wurden 20.9 g Paratoluidin, 50 g Orthochloranilin und 106 g 75procentige Arsensäurelösung einige Stunden auf circa 190° erhitzt, bis eine Probe des Productes mit Alkohol auf Fliesspapier gebracht keine Aenderung der Nuance zeigte. Die erkaltete, metallglänzende Schmelze kochten wir mit Wasser aus und filtrirten die dunkelrothe Lösung von etwas Harz ab. Um den Farbstoff noch weiter zu reinigen, wurde die Lösung mit wenig Soda versetzt, von dem entstandenen geringen Niederschlag getrennt und dann ausgesalzen.

Der sich in dunkelrothen Flocken ausscheidende Niederschlag wurde in Wasser gelöst und aus der Lösung mit Ammoniak die Farbbase gefällt. Um sie von etwa gebildeten Chrysanilin ähnlichen Producten zu befreien, ward sie mehrmals mit Aether extrahirt, und in der That färbte sich letzterer intensiv gelb und zeigte die charakteristische, grüne Fluorescenz des Chrysanilins, dessen höheres Homologes oder Chlorsubstitutionsderivat wir wohl unter den Händen hatten.

Die so gereinigte Farbbase wurde wieder in das Chlorhydrat übergeführt und letzteres durch Abdunsten seiner alkoholischen Lösung als krystallinische Masse mit grüngoldenem Metallglanz, ganz dem gewöhnlichen Fuchsin gleichend, erhalten. Trotz mehrerer Versuche gelang es nicht, das Product in besseren Krystallen zu erhalten, was übrigens bei gewöhnlichem Fuchsin auch nur schwierig gelingt, wenn so geringe Substanzmengen vorliegen. Hierzu kommt noch, dass das Dichlorpararosanilin eine weit schwächere Base als Pararosanilin und Rosanilin ist und ihre Salzlösungen sich schon bei der Siedehitze unter Abscheidung der Farbbase zersetzen.

Die aus der Farblösung durch Ammoniak gefällte, röthliche Flocken bildende Base wurde abfiltrirt, ausgewaschen, bis das Filtrat völlig chlorfrei war, und dann etwas über 100° getrocknet und analysirt. Während die Theorie für ein Dichlorpararosanilin 18.98 pCt. Chlor verlangt, ergab die Bestimmung 17.70 pCt. Chlor. Wenn auch diese Zahl von der berechneten etwas abweicht, so ist doch im Hinblick auf die Unmöglichkeit, den Farbstoff durch Umkrystallisiren zu reinigen, das Resultat als genügender Beweis für die Anwesenheit von 2 Atomen Chlor im Pararosanilinmolekül zu betrachten.

Dichlorpararosanilin löst sich in Alkohol, nur sehr wenig in Aether und nicht in Wasser. Mit wenig Säure, z. B. Salzsäure, liefert es das dem Fuchsin gleichende, jedenfalls einsäurige Salz, dessen wässrige oder alkoholische Lösung prachtvoll blauroth ist, während sich ein saures Salz bildet, wenn diese Lösung mit mehr Mineralsäure versetzt wird, wobei die Farbe in Braungelb übergeht. Wasserzusatz stellt die rothe Farbe wieder her. Wird die Farbstofflösung zum Sieden erhitzt, so scheidet sich die Farbbase zum Theil aus, was bei Ausführung von Färbeproben einen starken Alkoholzusatz nöthig machte. Der Farbstoff erzeugt auf Seide ein Fuchsinroth von stark blauer Nüance, wärend das nichtchlorirte Pararosanilinsalz gelbstichiges Roth liefert. Das Absorptionsspectrum zeigt einen schwarzen Streif zwischen den Sonnenlinien D und E ähnlich dem Fuchsin und Parafuchsin, nur liegt er etwas näher an D als bei diesen Farbstoffen.

Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure wird die rothe Lösung entfärbt und enthält nun das salzsaure Salz der Leukobase, welche durch Natronlauge abgeschieden und aus Alkohol krystallisirt eine röthliche, krystallinische Masse bildet. Die Leukobase löst sich leicht in verdünnten Säuren; durch Oxydationsmittel wie Bleihyperoxyd wird die Lösung tiefroth.

Beim mehrstündigen Erhitzen von 1 Molekül Paratoluidin und 2 Molekülen Metachloranilin mit Arsensäure auf circa 190° wurde eine harzige, rothbraune Schmelze erhalten, aus welcher durch Behandeln mit Wasserdampf der grösste Theil des Metachloranilins unverändert zurückgewonnen wurde; die hinterbleibende Lösung besass eine braunrothe Farbe. Beim Aussalzen schieden sich braune Flocken aus, deren Lösung in Wasser auf Zusatz von Natron eine gelbliche Base abschied, welche sich in Alkohol zu einer rothgelben, stark grün fluorescirenden Flüssigkeit löste.

Es war also, trotzdem die Parastellung im Chloranilin nur durch Wasserstoff besetzt war, keine Rosanilinbildung eingetreten. Die erhaltene Base ist dem Anscheine nach ein Chrysanilin resp. Chryso-

toluidin, welches durch die Einwirkung der Arsensäure auf Paratoluidin entstanden war. Die geringe Menge des Productes und die Thatsache, dass durch Salpetersäure kein gut krystallisirtes Product erhalten war, veranlasste uns vorerst von weiteren Untersuchungen abzustehen.

Bei der Oxydation von 2 Molekülen Parachloranilin und 1 Molekül Paratoluidin durch Arsensäure wurde ebenfalls kein Rosanilinfarbstoff erhalten. Die Schmelze war, wie ihre wässrige Lösung, braun, und beim Behandeln mit Wasserdampf ging viel Parachloranilin unverändert über, und aus dem Rückstande wurde ganz analog wie bei Metachloranilin eine dem Chrysanilin höchst ähnliche Substanz in geringer Menge erhalten. Dass die Bildung derselben wohl allein der Wirkung der Arsensäure auf das Paratoluidin zuzuschreiben ist, ergiebt sich daraus, dass Paratoluidin für sich in gleicher Weise mit Arsensäure verschmolzen einen ganz gleich erscheinenden chrysanilinartigen Körper erzeugt.

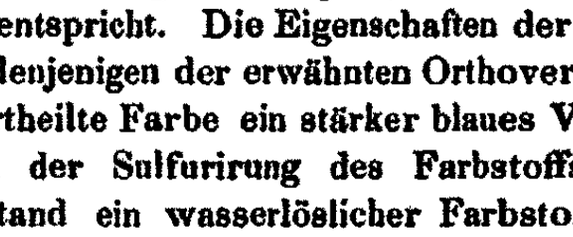
Einführung von Chlor in das Molekül des Anilinblaus.

Ein gechlortes Anilinblau liesse sich durch Phenyliren von gechlortem Rosanilin oder Kochen von Rosanilin mit gechlortem Anilin oder endlich durch Chlorirung des Anilinblaus selbst oder seiner Leukobase erhalten. Die beiden letzten Methoden, wenn sie realisirbar sind, würden ein Product von unbekannter Constitution liefern, während die Stellung der Chloratome bei den erst erwähnten Methoden im voraus bekannt sein wird. Wir zogen es zunächst vor, Rosanilin mit gechlortem Anilin zu behandeln.

10 g Rosanilin (aus Diamantfuchsin des Handels abgeschieden), 100 g Orthochloranilin und 1.2 g Benzoësäure wurden mehrere Stunden auf den Siedepunkt des Chloranilins erhitzt, solange noch Ammoniak entwich und bis eine Probe des Products in alkoholischer Lösung keine Farbenänderung (Verminderung der röthlichen Nuance) mehr zeigte. Beim Behandeln des Products mit Salzsäure fällt der Farbstoff als feiner, blauer Schlamm aus, der durch Filtration und Auswaschen vom salzsauren Chloranilin getrennt wurde. Um den bei der Blaubildung stets auftretenden, violetten Farbstoff zu entfernen, lösten wir den Niederschlag in Alkohol und fällten abermals mit Salzsäure. Das so erhaltene chlorirte Blau bildet ein in Wasser unlösliches, in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe lösliches, dunkelblaues Pulver. Die alkoholische Lösung hinterlässt den Farbstoff beim Eindampfen als kupferglänzende Masse.

Durch Einleiten von Ammoniakgas in die blaue, alkoholische Lösung färbt sich diese braunroth und scheidet beim Eingiessen in Wasser die Farbbase als rothe, flockige Masse aus, welche sich an

der Luft rasch bläut. Nach dem Auswaschen wurde die Base bei 100° getrocknet und zur Chlorbestimmung verwendet. Gefunden wurden 15.10 pCt. Chlor, während ein Trichlortriphenylrosanilin,



16.37 pCt. Chlor verlangt. Es war also in der That dieser Körper entstanden, wenn auch der etwas geringe Chlorgehalt zeigt, dass eine vollständig chemisch reine Verbindung nicht erhalten worden war, was bei der Unmöglichkeit der Reinigung durch Krystallisation sehr begreiflich erscheint.

Die Farbbase ist unlöslich in Wasser, in Alkohol mit dunkelrother, in Aether und Benzol mit gelbbrauner Farbe löslich. Bei der Reduction des Farbstoffs mit Zinkstaub in angesäuerter, alkoholischer Lösung wird diese farblos und enthält nun das Salz der Leukobase, welches durch Wasser als weisser Niederschlag gefällt wird, der sich an der Luft äusserst schnell bläut. Der Farbstoff färbt Seide blauviolett, etwa dem Methylviolett 3B entsprechend.

Metachloranilin, mit Rosanilin bei Gegenwart von etwas Benzoësäure gekocht, ergab bei ganz gleichem Verfahren wie bei Orthochloranilin ein Trichlortriphenylrosanilin, in welchem die Chloratome in Metastellung zum Stickstoff stehen. Die Bestimmung des Chlors in der Farbbase ergab 16.37 pCt., was der Theorie (16.37 pCt.) zufällig vollständig entspricht. Die Eigenschaften der Farb- und Leukobase gleichen ganz denjenigen der erwähnten Orthoverbindung. Dagegen ist die der Seide ertheilte Farbe ein stärker blaues Violett, etwa 6B entsprechend. Bei der Sulfurirung des Farbstoffs mit rauchender Schwefelsäure entstand ein wasserlöslicher Farbstoff, dessen Lösung Seide reiner blau färbt.

Parachloranilin, mit Rosanilin und Benzoësäure längere Zeit wie bei den vorigen Versuchen gekocht, gab ein Trichlortriphenylrosanilin, in welchem die Chloratome zum Stickstoff sich in der Parastellung befinden. Die Chlorbestimmung der Farbbase ergab 15.52 pCt. (berechnet 16.37 pCt.). Der auf Seide erzeugte Farbton ist blauviolett und steht in der Nüance zwischen demjenigen der Ortho- und Metaverbindung.

Zur Feststellung des Einflusses, welchen Chlor, an verschiedenen Stellen in das Molekül des Malachitgrüns eingeführt, auf die Nüance des Farbstoffes ausübt, haben wir chlorirte Derivate des Dimethylanilins dargestellt und beabsichtigen, die daraus erhaltbaren Malachitgrüne zu gewinnen.

417. Richard Anschütz und P. Norman Evans: Beitrag zur Kenntniss der Chlorverbindungen des Antimons.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Laufe einer Untersuchung über die Einwirkung von entwässerter Oxalsäure auf anorganische Chlorverbindungen haben wir auch mit den Chlorverbindungen des Antimons gearbeitet und hierbei in Beziehung auf das Antimonpentachlorid eine Beobachtung gemacht, die uns bemerkenswerth scheint.

Wir stellten uns reines Antimonpentachlorid dar durch Einwirkung von Chlor auf Antimontrichlorid. Von der Reinheit des Antimontrichlorides überzeugten wir uns durch einen Destillationsversuch unter vermindertem Druck.

Antimontrichlorid siedet unter 23 mm Druck constant bei 113.5°
» » » 14 » » » » 103°.

Das reine Antimontrichlorid wurde mit Chlor übersättigt und die so erhaltene Flüssigkeit ebenfalls, um sie zu reinigen, der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen.

Versuch I: 19.15 g Antimontrichlorid lieferten mit Chlor 26.45 g Rohproduct, das bei der Destillation 24.65 g Antimonpentachlorid ergab anstatt der berechneten 25 g.

Versuch II: 126.5 g Antimontrichlorid lieferten mit Chlor 174.5 g Rohproduct, das bei der Destillation 163.1 g Antimonpentachlorid ergab anstatt der berechneten 166.1 g.

Schon aus diesen Zahlen ergiebt sich, dass das Antimonpentachlorid unter vermindertem Druck ohne merkliche Zersetzung siedet, was durch zwei Chlorbestimmungen des Destillates bestätigt wurde.

1) 0.2419 g Antimonpentachlorid lieferten 0.5796 g Chlorsilber.
2) 0.1720 g Antimonpentachlorid lieferten 0.4120 g Chlorsilber.

	Berechnet für $SbCl_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	59.24	59.28	59.26 pCt.

Interessant ist der Siedepunkt des Antimonpentachlorids, der beträchtlich niedriger liegt als der Siedepunkt des Antimontrichlorids unter dem gleichen Drucke.

Antimonpentachlorid siedet unter 22 mm Druck constant bei 79°,
» » » 14 » » » » 68°.

Da wir in der Literatur keine detaillirten [1]) Angaben über die Dissociationsverhältnisse des Antimonpentachlorids finden konnten, so haben wir uns entschlossen, uns mit dem Studium dieser Frage eingehender zu beschäftigen.

Eine Discussion darüber, ob das Antimonpentachlorid unter niedrigem Druck in der That unzersetzt siedet, oder ob es eine Dissociation erfährt, behalten wir uns vor, bis wir die Dampfdichte des Antimonpentachlorids unter stark vermindertem Druck bestimmt haben. Sollte auch unter den von uns eingehaltenen Drucken kein wahres Sieden, sondern vielmehr eine Dissociation stattfinden, so wäre es auffallend, dass in dem gemischten Dampfe das Antimontrichlorid gasförmig existirt bei einer Temperatur, die niedriger liegt als sein Siedepunkt bei demselben Drucke.

Bonn, den 8. Juli.

---

418. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In unserer ersten Mittheilung findet man den Nachweis, dass der bei Oxydation von Pyren oder Pyrenchinon durch Chromsäuremischung entstehende Körper $C_{15}H_8O_5$, welchen wir als Pyrensäure bezeichnet haben, eine zweibasische Säure ist, deren Carboxylgruppen sich an zwei unmittelbar mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen befinden, während das fünfte Sauerstoffatom einem Carbonyl angehört; die Pyrensäure wurde daher formulirt als $C_{12}H_6(CO)\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (2).\end{cases}$

Die Bindungsweise des Carbonyls in der Pyrensäure.

In Bezug auf die Function der Carbonylgruppe knüpfen sich mehrere Fragen an die Formel der Pyrensäure; zunächst die, ob dieselbe den Charakter einer Aldehyd- oder einer Ketonsäure zeigt.

---

[1]) Die im Handwörterbuch der Chemie von Ladenburg in dem Artikel »Dissociation« (Band III, 396) von E. Wiedemann unter Antimonpentachlorid angeführten Dampfdichtebestimmungen beziehen sich nämlich nicht auf Antimonpentachlorid, sondern auf Phosphorpentachlorid. Die betreffenden Bestimmungen von Wurtz sind auch nicht unter vermindertem, sondern unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeführt, und unter p versteht Wurtz nicht den »niederen Druck«, sondern den Partialdruck (pression partielle) des Phosphorpentachloriddampfes. Anschütz.

Das Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, welche selbst bei anhaltendem Kochen keine Veränderung erleidet, macht die Annahme einer Aldehydgruppe in hohem Grade unwahrscheinlich; dies Resultat befindet sich in vollkommener Uebereinstimmung mit dem chemischen Charakter desjenigen Körpers, welcher durch Destillation der Pyrensäure mit gelöschtem Kalk gewonnen wurde; er destillirt dabei als krystallinisch erstarrendes Oel über, welches mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist in atlasglänzende, goldgelbe Tafeln vom Schmelzpunkt 141° verwandelt, die sich — wenn auch träge — mit Wasserdämpfen verflüchtigen.

Dieses Pyrenketon, wie wir die Substanz bezeichnen wollen, ist wahrscheinlich entsprechend der Formel $C_{12}H_8(CO)$ zusammengesetzt; wir konnten dieselbe wegen Mangel an Substanz bisher leider nicht analytisch begründen. Bestätigt sich die Formel, so ist es durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure aus der Pyrensäure hervorgegangen. Dieser Körper besitzt nun alle Charaktere eines Ketons ohne diejenigen eines Aldehyds: er vereinigt sich mit Phenylhydrazin und löst sich in Natriumbisulfit unter Bildung einer schön krystallisirenden Doppelverbindung, aus welcher Säuren das Keton regeneriren, zeigt jedoch weder die Fähigkeit der Silberreduction noch diejenige, durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung zu röthen.

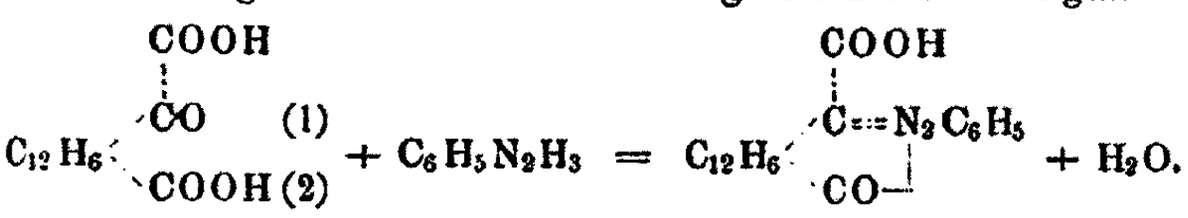
Die chemische Natur des Pyrenketons beweist zweierlei: nicht nur, dass die Pyrensäure zur Klasse der Ketonsäuren gehört, sondern gleichzeitig, dass ihre Ketongruppe keinesfalls die α-Stellung zu einem Carboxyl einnimmt, denn sonst hätte der durch Abspaltung der Kohlensäureelemente erzeugte Körper die Eigenschaften eines Aldehyds besitzen müssen.

Ein fernerer Beweis gegen die Annahme der directen Verknüpfung von Carbonyl mit Carboxyl bot sich uns in der Phenylhydrazinpyrensäure dar, deren Darstellungsweise bereits in der ersten Mittheilung angedeutet wurde. Roser zeigte im vorigen Jahre, dass die Reaction von Phenylhydrazin gegen Orthoketonsäuren nicht — wie sonst — unter Austritt eines, sondern zweier Moleküle Wasser erfolgt, indem ein Wasserstoffatom des primär aus dem Carbonyl gebildeten Atomcomplexes $C{=}N_2HC_6H_5$ mit dem Hydroxyl der benachbarten Säuregruppe spontan in Form von Wasser austritt, ein Vorgang, der sich allgemein durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$\begin{matrix} & X & & & X & \\ & | & & & | & \\ C & -CO & & C & -C{=}N_2C_6H_5 & \\ C & -COOH & + C_6H_5N_2H_3 = & C & -CO- & + 2H_2O. \end{matrix}$$

Man erkennt das Eigenthümliche dieser Reaction, welche kürzlich von Liebermann[1]) bei einer Aldehydsäure, der Opiansäure, bestätigt gefunden wurde, in der Verminderung der Basicität um eine Einheit; ist X gleich COOH, d. h. liegt eine zweibasische Orthoketonsäure vor, so wird dieselbe in Folge des eintretenden Phenylhydrazinrestes einbasisch.

Die Anwendung dieser Erfahrungen auf die Pyrensäure, $C_{12}H_6(CO)\begin{cases}COOH\ (1)\\COOH\ (2)\end{cases}$, ergiebt, dass ihr Phenylhydrazinderivat einbasisch sein musste, falls sich das Carbonyl in α-Stellung zu einem Carboxyl und in Folge dessen in Orthostellung zum anderen befand; die Einwirkung musste dann im Sinne folgender Zeichen erfolgen:



Thatsächlich aber drückt folgende Gleichung den Verlauf der Reaction aus:

$$C_{12}H_6(CO)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + C_6H_5N_2H_3 = C_{12}H_6(C:N_2HC_6H_5)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

denn die mit 2 Molekülen Wasser krystallisirende Pyrenphenylhydrazinsäure ist zweibasisch, ihre Formel, $C_{21}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O$, und die ihres Baryumsalzes, $(C_{21}H_{12}N_2O_4)Ba$.[2]) Man könnte den Einwand erheben, dass bei der Bildung des Baryumsalzes der ursprünglich durch Kohlenstoff-Stickstoffbindung erzeugte Atomring wieder gesprengt und in Folge dessen die Basicität der primär entstandenen Anhydridsäure um eine Einheit erhöht sei; allein die Darstellungsweise des Salzes, welches durch Versetzen einer neutralen Lösung von pyrenphenylhydrazinsaurem Natrium mit Chlorbaryum bereitet wurde, schliesst diese Annahme aus; hebt doch Roser gerade die Beständigkeit gegen Alkalien als Kriterium dieser Hydrazinringe hervor, durch welche sie sich wesentlich von den Lactonen und manchen inneren Amiden wie Isatin unterscheiden.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 351.

[2]) Die Baryumbestimmungen stimmen allerdings schlecht zur angegebenen Formel, beweisen aber — und darauf kommt es hier nur an — dass die Pyrenphenylhydrazinsäure nicht einbasisch ist. Auch bei Titrationsversuchen, welche zum gleichen Zweck der Basicitätsbestimmung ausgeführt wurden, ergab sich eine Differenz von einigen Procenten vom berechneten Werth, obwohl auch diese Zahlen für die zweibasische Natur der Säure bestimmend sind. Die genannten Abweichungen erklären sich wohl aus einer beim Lösen der Säure in Alkalien stattfindenden Zersetzung; wenigstens war dabei stets ein unangenehmer Geruch zu bemerken.

Die jetzt bewiesene Thatsache, dass das Carbonyl der Pyrensäure zu keinem der beiden Carboxyle die α-Stellung einnimmt, haben wir in unserer ersten Mittheilung bereits als wahrscheinlich hingestellt, obwohl wir die von Homolka zur Identificirung von α-Ketonsäuren empfohlenen Reactionen auch bei der Pyrensäure — wenn auch in *unvollkommener* Weise — beobachten konnten. Da der diagnostische Werth dieser Reactionen dadurch in Frage gestellt erscheint, so wollen wir ausdrücklich hervorheben, dass derselbe für den Fall einer Ketomonocarbonsäure — vorausgesetzt, dass die Kohlensäureabspaltung leicht und bei nicht zu hoher Temperatur erfolgt — nicht angezweifelt werden darf; er ist jedoch ein nur bedingter, wenn als Untersuchungsobject eine mehrbasische Ketonsäure vorliegt; denn es ist sehr wohl möglich — und dieser Fall trifft gerade für die Pyrensäure zu — dass die Bildung eines grünen Farbstoffs mittelst Dimethylanilin und Chlorzink lediglich ihre Ursache in der Orthostellung zweier Carboxylgruppen hat, wie z. B. bei der Phtalsäure, und dass die gleichzeitig stattfindende Kohlensäureentwicklung ein *nur* accessorischer Vorgang ist, welcher — ohne mit der Farbstoffbildung in ursächlichem Zusammenhang zu stehen — in Folge der häufig an Polycarbonsäuren beobachteten Tendenz zur Kohlensäureabspaltung in der hohen Temperatur der Reaction eine befriedigende Erklärung findet.

Oxydationsproduct der Pyrensäure, $C_{14}H_8O_8$.

Die Auflösung des Atomcomplexes, $C_{12}H_6(CO)$, welcher in der Pyrensäure mit zwei Carboxylgruppen verbunden ist, gelingt auf dem Wege vorsichtig geleiteter Oxydation. Durch Einwirkung einer kalten, mässig verdünnten Permanganatlösung, verwandelt sich die goldgelbe Pyrensäure in eine farblose, in glitzernden Nädelchen ausfallende Säure, deren Zusammensetzung nach geeigneter Reinigung der Formel $C_{14}H_8O_8$ entsprechend gefunden wurde. Die Pyrensäure hat also durch die Oxydation eines ihrer 15 Kohlenstoffatome eingebüsst. Was bereits das Verschwinden der Farbe andeutet, wird durch das indifferente Verhalten des neuen Körpers gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin bewiesen: die Ketongruppe ist durch den Process der Oxydation als solche eliminirt worden.

In Uebereinstimmung damit zeigte sich, dass die 8 Sauerstoffatome der neuen Säure *sämmtlich* in der Form von Carboxylen functioniren; die Formel des Silbersalzes ist $C_{14}H_4Ag_4O_8$, diejenige des Baryumsalzes $C_{14}H_4Ba_2O_8$. Die Säure ist also vierbasisch und ihre Formel $C_{14}H_8O_8$ daher aufzulösen zu $C_{10}H_4\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$.

An Stelle der Frage nach der chemischen Natur der Atomgruppe $C_{12}H_6(CO)$ tritt nun die einfachere Aufgabe, den Complex $C_{10}H_4$ zu entschleiern, welcher in dem Oxydationsproduct der Pyrensäure mit vier Carboxylgruppen verknüpft ist.

Durch

Destillation der Säure $C_{14}H_8O_8$ mit gelöschtem Kalk

ist diese Aufgabe leicht zu lösen. Man erhält dadurch ein blättrig krystallinisch erstarrendes Oel, welches, durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die Form silberweisser, atlasglänzender Tafeln annimmt, die sehr charakteristischen Geruch besitzen, bei 79° schmelzen, eine in centimeterlangen, goldgelben, bei 149° schmelzenden Nadeln krystallisirende, gegen Alkohol beständige Pikrinsäureverbindung liefern, kurz Naphtalin sind. Die zum Ueberfluss noch ausgeführte Analyse bestätigte das Resultat der qualitativen Untersuchung.

Der durch Oxydation von Pyrensäure erhaltene Körper ist daher Naphtalintetracarbonsäure; seine Spaltung in Kohlensäure und Naphtalin erfolgt gemäss der Gleichung:

$$C_{14}H_8O_8 = C_{10}H_8 + 4CO_2$$

nahezu quantitativ, wie die grosse Ausbeute an Naphtalin beweist.

Mit dem Abbau des Pyrens bis zu seinem Stammkohlenwasserstoff, dem Naphtalin[1]), sind wir zwar unserm Ziel, der Erkenntniss des atomistischen Baus des Pyrenmoleküls, um einen grossen Schritt näher gerückt, ohne es jedoch bisher erreicht zu haben. Dazu wird es vor allem des genauen Nachweises bedürfen, in welcher Weise sich die vier Carboxyle in der Naphtalintetracarbonsäure auf die Kohlenstoffatome des Naphtalins vertheilen. Die Lösung dieser Aufgabe, obgleich bis zu einem gewissen Grade bereits vollendet, wird uns voraussichtlich noch längere Zeit beschäftigen; denn da die carboxylreichsten Säuren, die man bisher vom Naphtalin kennen gelernt hat, die Dicarbonsäuren sind, so fehlt es auf dem Gebiet, auf welchem sich die Untersuchung nun weiter zu bewegen hat, gänzlich an bekannten und bezüglich ihrer Constitution bestimmten Körpern, die uns die Erkenntniss der ferneren Abbauproducte erleichtern könnten.

---

[1]) Ich habe schon im vergangenen Sommer mit Herrn Kranzfeld gefunden, dass die aus dem rohen Pyrenchinon durch Soda extrahirten Säuren ohne weitere Reinigung mit überschüssigem Natriumcarbonat eingedampft und destillirt Naphtalin geben, welches als silberweisses, glänzendes Sublimat vom Schmelzpunkt 79° und dem bekannten charakteristischen Geruch erhalten wurde. Die Erklärung habe ich jetzt mit Herrn Philip in der Naphtalintetracarbonsäure gefunden. Bamberger.

419. F. Mylius: Ueber die Cholsäure.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Juli.)

Bevor ich mir erlaube, anknüpfend an meine frühere Mittheilung[1]) einige neue Versuche zu beschreiben, scheint es mir angesichts der in der Schreibweise der Gallensäuren eingerissenen Verwirrung unerlässlich, noch einmal mit kurzen Worten die Frage nach der Zusammensetzung der Cholsäure zu berühren.

Die Zusammensetzung der Cholsäure.

Die Analysen von Strecker und von allen denjenigen, welche nach ihm sich mit der Cholsäure beschäftigten, haben unzweifelhaft gemacht, dass derselben die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5$ zukommt. Die Formel $C_{25}H_{40}O_5$ beansprucht im Kohlenstoffgehalt 0.9 pCt. mehr als die Formel mit 24 Kohlenstoffatomen. Diese Differenz ist so gross, dass bei einem so wohl definirten Körper, wie die Cholsäure ist, die Analyse vollkommen ausreicht, zwischen beiden Formeln zu entscheiden. Wenn gleichwohl einige Chemiker, zu denen Hammarsten und Latschinoff gehören, an der Formel mit 25 Kohlenstoffatomen festhalten, so rührt dies daher, dass diese Forscher die genannte Formel mit den Resultaten der Analyse künstlich in Einklang bringen. Mulder[2]) schrieb die Cholsäure zur Zeit der alten Atomgewichte $C_{100}H_{81}O_{21}$. Diese Formel hätte bei Einführung der neuen Atomgewichte verdoppelt werden müssen. Statt dessen zergliederte man sie zunächst in $C_{100}H_{80}O_{20} + HO$ und schrieb die Cholsäure nach der neuen Schreibweise demgemäss $C_{50}H_{80}O_{10} + \frac{1}{2}H_2O$ oder $C_{25}H_{40}O_5 + \frac{1}{4}H_2O$.

So ist es erklärlich, dass bei Hinzurechnen eines viertel Moleküls Krystallwasser auch die Formel mit 25 Kohlenstoffatomen den Thatsachen der Analyse entspricht. Der Vortheil, welchen die alte Formel Mulder's für sich hatte, ist bei der neuen Schreibweise jedoch verloren gegangen; aus dem ehemaligen Constitutionswasser ist Krystallwasser geworden, welches das Molekül der Cholsäure in ihren Derivaten und Salzen nicht begleiten kann. Bei diesen stellen sich jetzt analytische Schwierigkeiten ein. Ein Krystallwassergehalt der bei 130° getrockneten Cholsäure ist zudem sehr unwahrscheinlich und er ist unmöglich, wenn die Krystallisation aus Alkohol geschah, da man weiss, dass die ausgeschiedenen Krystalle an Stelle von Wasser Al-

[1]) F. Mylius, Diese Berichte XIX, 369.

[2]) Mulder, Jahresbericht 1847—1848, 907.

kohol enthalten. Wenn Latschinoff das 1/4 Mol. Wasser die Cholsäure auch in ihren Salzen und Derivaten begleiten lässt, so deutet er damit an, dass er es als Constitutionswasser betrachtet, allein er sollte dann die Cholsäure schreiben $C_{100}H_{162}O_{21}$. Latschinoff[1]) fügt den Abkömmlingen der Cholsäure aber nicht in allen Fällen das 1/4 Mol. Wasser hinzu, sondern nur dann, wenn es seine analytischen Befunde wünschenswerth machen. Die schönen Arbeiten des verdienstvollen russischen Forschers würden sicherlich in einem noch viel klareren Gewande erscheinen, wenn in seinen Mittheilungen an Stelle der Formel mit 1/4 Mol. Wasser die einfachere Strecker'sche Formel zur Anwendung käme. Dieselbe ist meiner Ueberzeugung nach so wohl begründet, dass es vollkommen überflüssig erscheint, neues analytisches Material dafür geltend zu machen. Das 1/4 Mol. Krystallwasser ist nichts anderes als ein Nothbehelf für die Verrechnung der Analysen, und die Mulder'sche Formel ist daher zu verwerfen.

Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass Hoppe-Seyler, dem wir die schönen Untersuchungen über die Aether der Cholsäure verdanken, die Strecker'sche Formel ausdrücklich bestätigt und zu ihrer Sicherstellung wesentlich beigetragen hat.

In meiner früheren Mittheilung wurde die Thatsache festgestellt, dass in der Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5$, ein Atom Sauerstoff durch Reduction eliminirt werden kann, und dass man auf diese Weise zur Desoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4$, gelangt, welche grosse Aehnlichkeit mit der von Latschinoff entdeckten Choleïnsäure besitzt, jedoch mit dieser nicht identisch ist. Es wurde die Absicht ausgesprochen zu untersuchen, in welcher Form das zur Eliminirung gelangende Sauerstoffatom in der Cholsäure enthalten sei. Diese Frage ist durch einige in der letzten Zeit angestellte Versuche entschieden worden, und ich erlaube mir über das Resultat derselben zu berichten.

In welcher Weise der Sauerstoff im Molekül der Cholsäure gebunden sei, darüber fehlten bisher alle Anhaltspunkte. Allerdings wurde mehrfach die Vermuthung ausgesprochen, dass die Cholsäure Hydroxyle enthalte, indem man sich auf die so leicht erfolgende Abspaltung von Wasser stützte. Tappeiner[2]) hat im Sinne dieser Anschauung Benzoylchlorid auf den Cholsäureäthyläther einwirken lassen und giebt an, eine Monobenzoylverbindung desselben erhalten zu haben. In Folge dessen ist die Cholsäure in einigen Lehrbüchern als zweiatomige einbasische Säure bezeichnet worden. Da jedoch sowohl die Benzoylverbindung wie das Ausgangsmaterial als Harze beschrieben werden, so ist auf den Versuch von Tappeiner kein grosses Gewicht

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3039; XIX, 474, 1521.

[2]) Tappeiner, Diese Berichte VI, 1185.

zu legen, wie C. Schotten [1]) kürzlich in seiner Arbeit über die Gallensäuren mit Recht hervorgehoben hat. Wenn man weiss, wie leicht der Cholsäure und ihren Derivaten unter dem Einfluss saurer Agentien das Wasser entzogen wird, so ist man anzunehmen geneigt, das Präparat von Tappeiner sei keine einheitliche Verbindung gewesen. Es hat daher auch nicht an Stimmen gefehlt, welche die Ansicht aussprachen, die ausser der Carboxylgruppe im Cholsäuremoleküle enthaltenen Sauerstoffatome seien in anderer Weise gebunden denn als Hydroxyle. So hielt es Hoppe-Seyler [2]) für wahrscheinlich, dass Säurereste in der Cholsäure enthalten seien, Latschinoff glaubte an eine Beziehung zur Camphergruppe. Versuche, welche Keton- oder Aldehydgruppen erweisen sollten, sind häufig vergeblich mit der Cholsäure angestellt worden. Das Letzte, was über diesen Gegenstand geschrieben worden ist, rührt von C. Schotten [3]) her, welcher nach einem misslungenen Versuch, zu einer Acetylverbindung zu gelangen, den Satz aufstellt: »Die Cholsäure enthält demnach keinen durch Acetyl versetzbaren (alkoholischen) Hydroxylwasserstoff«.

Die Resultate, welche meine eigenen Versuche ergeben, sind denen von Schotten entgegengesetzt. Es handelt sich um die Bestimmung der drei im Molekül der Cholsäure ausserhalb der Carboxylgruppe vorhandenen Sauerstoffatome. Von diesen sind mit Sicherheit zwei als alkoholische Hydroxyle vorhanden, deren Wasserstoffatome durch die Acetylgruppe ersetzbar sind. Es lässt sich jedoch auf einem kurzen Umwege beweisen, dass auch das dritte Sauerstoffatom in der Form des Hydroxyls sich vorfindet.

Zur Erzeugung einer Acetylverbindung der Cholsäure schien nach Schotten's Versuch das Essigsäureanhydrid keine Verwendung finden zu können; es schien jedoch möglich, dass man eine Acetylirung werde bewirken können, wenn man in eine essigsaure Lösung der Cholsäure Salzsäuregas einleitet, ganz ähnlich wie man aus alkoholischer Lösung den Aether gewinnt. Cholsäure kann mit Eisessig zum Sieden erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Geschieht das Erhitzen aber im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, so verliert die Cholsäure Wasser, indem zunächst Anhydrosäuren, jenseits 300° auch Säureanhydride entstehen. Die Trennung dieser Producte ist mir nicht in befriedigender Weise gelungen; die Säuren sind von körniger Beschaffenheit und schmelzen jenseits 100°; sie sind in Alkohol, in Aether, Benzol und Essigsäure äusserst leicht löslich; es hat sich bisher kein Mittel gefunden sie zu krystallisiren; ich habe

---

[1]) C. Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 175.
[2]) Hoppe-Seyler, Physiol. Chemie S. 291.
[3]) C. Schotten, Zeitschr. f. physiol. Chem. X, 195.

sie daher nur im amorphen Zustande in Händen gehabt mit Ausnahme einer Substanz, welche Nadeln von sehr hohem Schmelzpunkt darstellt, welche aber in so geringer Menge erhalten wird, dass sie bisher nicht analysirt werden konnte.

Salzsäure andererseits wirkt auf Cholsäure in der Kälte nur langsam wasserabspaltend ein; man vermag Cholsäure in kalter concentrirter Salzsäure aufzulösen und sie auf Zusatz von Wasser als solche wieder zu fällen.

Wird eine Lösung von Cholsäure in Essigsäure in der Kälte mit Chlorwasserstoff gesättigt, so bemerkt man bald die Abscheidung eines aus feinen Nadeln bestehenden Niederschlages, welcher nach meiner rohen Analyse ein Additionsproduct von Cholsäure mit Chlorwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5 + HCl$ darstellt. Dasselbe lässt sich abfiltriren und mit Eisessig waschen. Wird es an die Luft gebracht, so zerfliesst es sehr bald, indem es Feuchtigkeit anzieht, zu einer harzigen Masse, und auf Zusatz von Wasser zerfällt es sogleich in seine Componenten, ebenso beim vorsichtigen Erwärmen für sich.

Bleibt die durch den Niederschlag getrübte Mischung einige Stunden stehen, so löst sich der Niederschlag auf. Die Säure, welche jetzt durch Wasser gefällt wird, besitzt die Eigenschaft, in ihrer selbst sehr verdünnten ammoniakalischen Lösung durch Baryumchlorid niedergeschlagen zu werden. Zerlegt man das abfiltrirte Baryumsalz mit Salzsäure, so erhält man sie im gereinigten Zustande. Eine Analyse der Substanz ergab Zahlen, welche sie als eine Monoacetylcholsäure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{39}(C_2H_3O)O_5$ erscheinen lassen:

		Theorie	Versuch
C_{26}	312	69.33	68.71 pCt.
H_{42}	42	9.33	9.54 »
O_6	96	21.34	— »
	450	100.00	

Es zeigte sich aber bei der Wiederholung des Versuchs, dass bei tagelangem Stehen der Mischung die Acetylirung noch weiter geht, dass jedoch dem Product leicht Anhydrosäuren beigemengt sind, welche die Reindarstellung der Substanz erschweren. Dies Ergebniss hat mich zu dem erneuten Versuch veranlasst, zur Herstellung des acetylirten Materials Essigsäureanhydrid zu verwenden.

Diacetylcholsäure.

Cholsäure mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid übergossen löst sich als solche nicht auf. Nach mehrstündigem Stehen der Mischung in der Kälte ist aber Auflösung erfolgt. Wird jetzt die Mischung mit warmem Wasser behandelt und die zurückbleibende

weisse Masse in verdünnter ammoniakalischer Lösung mit Chlorbaryum gefällt, so besitzt man in dem abfiltrirten Niederschlage das Baryumsalz einer Säure, welche gemäss ihrer Darstellung sowohl von Essigsäure wie von Cholsäure frei ist (cholsaures Baryum löst sich in 30 Theilen kalten Wassers). Dieselbe wurde aus dem Baryumsalz durch Salzsäure in Freiheit gesetzt, noch einmal in kaltem Ammoniak gelöst und wiederum mit verdünnter Salzsäure gefällt. Die Substanz scheidet sich hierbei als ein weisser, flockiger Niederschlag ab, welcher in der Mischung bis auf etwa 70° erwärmt, körnig krystallinische Structur annimmt und nun leicht abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet werden kann. Die Analyse ergiebt, dass hier eine Diacetylcholsäure vorliegt. Die gefundenen Werthe stelle ich den für die Formel $C_{24}H_{38}(C_2H_3O)_2O_5 = C_{28}H_{44}O_7$ berechneten gegenüber.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{28}	336	68.29	67.74	67.76	67.70 pCt.
H_{44}	44	8.95	9.25	9.10	9.16 »
O_7	112	22.76	—	—	— »
	492	100.00.			

Die Substanz ist eine schwache Säure, welche in alkoholischer Lösung den blauen Lacmusfarbstoff röthet, als solche beim Verdunsten ihrer Ammoniaklösung zurückbleibt und sich ausserdem in folgenden Punkten von der Cholsäure unterscheidet.

1. Sie ist ungemein leicht löslich in Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure. In Wasser ist sie fast unlöslich.

2. In ihren Auflösungen besitzt sie einen intensiv bitteren Geschmack, während die Cholsäure zugleich süss schmeckt.

3. Ihre Salze sind im Ganzen schwerer löslich als die der Cholsäure. Das Baryumsalz ist in Wasser unlöslich. Das Natriumsalz wird aus wässeriger Lösung durch 10procentige Natronlauge gefällt, was bei dem cholsauren Natrium nicht der Fall ist.

4. Kochen mit Natronlauge bewirkt einen Zerfall in Cholsäure und Essigsäure.

Der Beweis, dass hier wirklich eine acetylirte Cholsäure vorliegt, kann durch die unter 4 mitgetheilte Thatsache leicht geführt werden. Ein viertelstündiges Erhitzen mit 10procentiger Natronlauge ist genügend die Zersetzung zu vollenden. Aus der erkalteten Lösung wird auf Zusatz von Schwefelsäure krystallisirte Cholsäure gefällt. Wird das Filtrat destillirt, so gewinnt man eine saure Flüssigkeit, deren Acidität durch freie Essigsäure bedingt ist. Das nach bekannter Methode daraus erhaltene Silbersalz krystallisirt in platten Nadeln;

bei 100° getrocknet lieferte es durch Glühen 64.42 pCt. Silber. Silberacetat verlangt 64.66 pCt.

Ein quantitativer Versuch der Zersetzung wurde mit Normalnatronlauge durchgeführt. 1.014 g der Acetylverbindung wurden mit 20 ccm Normalalkalilösung eine halbe Stunde lang erwärmt; beim Zurücktitriren unter Zusatz von Lacmusfarbstoff wurden 14.4 ccm Normalsäure verbraucht. Mithin sind zur Neutralisation der entstandenen Cholsäure und Essigsäure 5.6 ccm Normalalkalilösung verwendet worden. Die Theorie verlangt 6.1 ccm, während, wenn die oben genannte Menge aus Cholsäure bestanden hätte, nur 2.4 ccm Normalalkalilösung gebunden worden wären [1]).

Nach den mitgetheilten Thatsachen kann es nicht zweifelhaft sein, dass die Cholsäure mindestens zwei alkoholische Hydroxyle enthält. Ob auch das dritte Sauerstoffatom als Hydroxyl in der Cholsäure enthalten ist, darüber ist auf dem beschriebenen Wege kein Aufschluss erlangt worden.

Dehydrocholsäure.

Bekanntlich hat Hammarsten [2]) gefunden, dass die Cholsäure bei sehr gemässigter Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung in eine wohlcharakterisirte Säure von geringerem Wasserstoffgehalt, in die Dehydrocholsäure übergeht. Wenn man sich genau an die Vorschrift von Hammarsten hält, so gewinnt man sie, wie auch Latschinoff [3]) kürzlich bestätigte, in sehr guter Ausbeute. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erscheint sie in der Form von Nadeln, welche weder Alkohol noch Wasser enthalten und welche bei 231—232° ohne Zersetzung schmelzen; die flüssige Masse krystallisirt wiederum beim Erkalten. Latschinoff hat als Schmelzpunkt 228° angegeben.

Hammarsten leitete aus seinen Analysen für die Dehydrocholsäure den Werth $C_{25}H_{36}O_5$ ab; sie erschien ihm als Cholsäure, aus

---

[1]) Es soll nicht behauptet werden, die analysirte Diacetylcholsäure sei ein absolut reiner Körper gewesen. Dass dies nicht der Fall war, geht aus der wenig scharf begrenzten Schmelztemperatur hervor. Bei der grossen Löslichkeit der Substanz fehlt es an einem Lösungsmittel, woraus sie umkrystallisirt werden kann. Indessen bin ich der Ansicht, dass die Verunreinigung eine so minimale war, dass sie für die hier besprochenen Thatsachen nicht in Betracht kommen kann. Der Skeptiker könnte in dem analysirten Material eine Mischung von Triacetylcholsäure und Anhydrocholsäure vermuthen, ich kann jedoch keinen Grund für diese Anschauung geltend machen.

[2]) Hammarsten, Diese Berichte XIV, 71.

[3]) Latschinoff, Diese Berichte XIX, 3045.

welcher vier Atome Wasserstoff durch Oxydation eliminirt worden sind: $C_{25}H_{40}O_5 - H_4 = C_{25}H_{36}O_5$. Hammarsten spricht es aus, dass er in der Zusammensetzung der neuen Säure eine wesentliche Stütze der Mulder'schen Cholsäureformel erblicke. Die Zahlen, welche ich bei der Analyse der Substanzen erhalten habe, kommen den für die Formel von Hammarsten berechneten ziemlich nahe.

Dass die Dehydrocholsäure dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome enthält wie die Cholsäure, ist durch die Untersuchung von Hammarsten bewiesen worden. Stellt man sich daher auf den Standpunkt, der Cholsäure die Formel $C_{24}H_{40}O_5$ zuzuerkennen, so hat man auch in der Dehydrocholsäure 24 Kohlenstoffatome anzunehmen. Nach Abzug von 4 Atomen Wasserstoff vom Molekül der Cholsäure würde man daher die Formel $C_{24}H_{36}O_5$ erhalten. Meine Analysen sprechen dafür, dass die Dehydrocholsäure weniger Wasserstoff enthält und dass ihr die Formel $C_{24}H_{34}O_5$ zukommt. Die folgende Zusammenstellung enthält die Vergleichung der Analyse mit den Werthen der Schemata $C_{25}H_{36}O_5$ und $C_{24}H_{34}O_5$.

	Theorie für $C_{24}H_{34}O_5$			Theorie für $C_{25}H_{36}O_5$		Versuch I.	II.	III.	
C_{24}	288	71.64	C_{25}	300	72.11	71.42	71.65	71.79	pCt.
H_{34}	34	8.45	H_{36}	36	8.65	8.64	8.75	8.68	»
O_5	80	19.91	O_5	80	19.24	—	—	—	»
	402	100.00		416	100.00.				

Die Differenz im Kohlenstoffgehalt der beiderseitigen Formeln beträgt nicht mehr als 0.47 pCt., während der Wasserstoffprocentgehalt in beiden Fällen beinahe gleich ist.

Die Dehydrochlorsäure erscheint als eine Cholsäure, aus welcher nicht vier, sondern sechs Wasserstoffatome durch Oxydation eliminirt sind. Da, wie oben gezeigt worden ist, die Cholsäure alkoholische Hydroxyle enthält, so war es nicht unwahrscheinlich, dass hier der Uebergang eines Alkohols in einen Aldehyd oder ein Keton vorliegt. Auch Latschinoff[1]) hat diese Frage in Erwägung gezogen, ist jedoch zu keiner Entscheidung gelangt, da die bekannte Aldehyd-reaction, welche auf der Reduction ammoniakalischer Silberlösung beruht, bei der Dehydrocholsäure wie bei manchen anderen complicirt zusammengesetzten Aldehyden ihren Dienst versagt. Wenn man sich aber der Reagentien bedient, welche in neuerer Zeit von Victor Meyer, E. Fischer und E. Baumann in die Wissenschaft eingeführt worden sind, so bleibt man über die Aldehydnatur der Desoxycholsäure nicht lange im Zweifel. Dieselbe tritt sowohl mit Hydroxylamin als mit Phenylhydrazin als mit Phenylmercaptan in Verbindung.

[1]) Latschinoff, Diese Berichte XIX, 3046.

Da die beiden letztgenannten Verbindungen noch nicht analysirt worden sind, so beschränke ich mich heute auf die Beschreibung des Hydroxylaminderivates.

Trialdoxim der Dehydrocholsäure.

Bringt man zu einer neutralen Lösung von dehydrocholsaurem Natrium salzsaures Hydroxylamin, so wird in Folge der sauren Reaction des letzteren die organische Säure gefällt. Es bedarf einer der eingeführten Chlorwasserstoffsäure entsprechenden Menge Natronlauge, um wieder eine Lösung zu erhalten, in welcher nun freies Hydroxylamin vorhanden ist. Lässt man die so bewirkte Lösung einen Tag lang in der Kälte stehen oder erwärmt man sie kurze Zeit auf 50 bis 60°, so trübt sie sich, indem eine neue Substanz in undeutlichen Kryställchen ausgeschieden wird, welche sich sogleich von der Dehydrocholsäure durch ihre Löslichkeit in verdünnter Salzsäure unterscheidet. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man farblose, mikroskopische, gestreckte Tafeln, welche ohne zu schmelzen sich jenseits 270° unter Braunfärbung langsam zersetzen, selbst in heissem Alkohol schwer-, in Wasser und in Aether fast unlöslich sind und den Charakter einer schwachen Säure besitzen. Die Substanz enthält 3 Atome Stickstoff und stellt daher das Trialdoxim der Dehydrocholsäure vor, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$(C_{24}H_{34}O_2)O_3 + 3H_2NOH = (C_{24}H_{34}O_2)(NOH)_3 + 3H_2O.$$

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{24}	288	64.43	64.66	—	—	pCt.
H_{37}	37	8.28	8.51	—	—	»
N_3	42	9.40	—	9.36	9.06	»
O_5	80	17.89	—	—	—	»
	447	100.00.				

Die Verbindung ist in alkalischen Mischungen vollkommen beständig; wird jedoch ihre mit verdünnter Salzsäure hergestellte Lösung kurze Zeit hindurch erwärmt, so zerfällt sie unter Wasseraufnahme in ihre Componenten. Krystallisirte Dehydrocholsäure scheidet sich aus, während das Filtrat salzsaures Hydroxylamin enthält.

$$C_{24}H_{34}O_2(NOH)_3 + 3H_2O = C_{24}H_{34}O_5 + 3NH_3O.$$

Ich hoffe die Beschreibung dieses interessanten Cholsäurederivates in meiner nächsten Mittheilung ergänzen zu können und möchte mir nur erlauben, am Schluss meines heutigen Berichtes noch einige Consequenzen zu besprechen, welche das vorliegende Material zu ziehen erlaubt.

Es ist durch die angeführte Reaction nicht entschieden, ob die drei Sauerstoffatome, welche mit Hydroxylamin in Wechselwirkung treten, Aldehyd- oder Ketongruppen angehören. Sind Aldehydgruppen in der Desoxycholsäure enthalten, so müssen sie bei weiterer Oxydation

in Carboxyle übergehen. Nun hat bereits Latschinoff bei der weiteren Oxydation der Dehydrocholsäure Biliansäure erhalten, eine Säure, welche von ihrem Entdecker Cleve [1]) mit dem Ausdruck $C_{23}H_{36}O_9$, von Latschinoff mit $C_{23}H_{36}O_8 + 1/4 H_2O$ bezeichnet wird. Nach dem, was oben über die Zusammensetzung der Cholsäure und der Dehydrocholsäure gesagt ist, ist es einigermassen wahrscheinlich, dass man dafür den Ausdruck $C_{24}H_{34}O_8$ einsetzen kann. Bei der Entstehung der Biliansäure aus Dehydrocholsäure sind dann drei neue Sauerstoffatome hinzugetreten. $C_{24}H_{34}O_5 + 3O = C_{24}H_{34}O_8$. Wäre nun die Biliansäure eine vierbasische Säure, so würde nichts näher liegen als die Annahme, dass hier der Uebergang von 3 Aldehydgruppen in 3 Carboxylgruppen stattgefunden habe. Die Biliansäure ist aber nach der übereinstimmenden Untersuchung von Cleve und von Latschinoff dreibasisch. Sie enthält mit Bestimmtheit drei Carboxylgruppen, von denen eine aus der Cholsäure stammt, während die beiden anderen aus Aldehydgruppen der Dehydrocholsäure hervorgegangen sind. Es ist darum denkbar, dass die Dehydrocholsäure ausser zwei Aldehydgruppen noch eine Ketongruppe enthält, welche bei der Bildung der Biliansäure unbetheiligt bleibt. In diesem Fall würde ein Atom Sauerstoff als Hydroxyl bei der Bildung der Biliansäure eingetreten sein.

Den beiden Aldehydgruppen der Dehydrocholsäure entsprechen zwei primäre Alkoholgruppen in der Cholsäure; ob das dritte Hydroxyl derselben als primäre oder als secundäre Alkoholgruppe darin enthalten ist, bleibt dagegen zweifelhaft. In jedem Fall können wir jetzt die Formeln der Cholsäurederivate bis zu einem gewissen Grade auflösen, indem wir schreiben:

Cholsäure, $C_{24}H_{40}O_5 = C_{21}H_{32}(OH)\begin{cases}COOH\\CH_2OH\\CH_2OH\end{cases}$

Dehydrocholsäure, $C_{24}H_{34}O_5 = C_{21}H_{31}O\begin{cases}COOH\\CHO\\CHO\end{cases}$

Biliansäure, $C_{24}H_{34}O_8 = C_{21}H_{31}O_2\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH.\end{cases}$

Von der aufgelösten Cholsäureformel leitet sich ferner mit grosser Wahrscheinlichkeit ab:

Diacetylcholsäure, $C_{28}H_{44}O_7 = C_{21}H_{32}OH\begin{cases}COOH\\CH_2O(C_2H_3O)\\CH_2O(C_2H_3O)\end{cases}$

Desoxycholsäure, $C_{24}H_{40}O_4 = C_{21}H_{33}\begin{cases}COOH\\CH_2OH\\CH_2OH.\end{cases}$

[1]) Cleve, Bull. soc. chim. XXXV, 373 und 429.

In der vorstehenden Mittheilung ist der Versuch gemacht worden, näheren Einblick in die Beziehung zu gewinnen, welche zwischen der Cholsäure und mehreren ihrer Derivate herrscht. Es war dabei mein Streben, die Schlussfolgerungen auf unzweifelhaft feststehende Thatsachen zu gründen. Man wird nicht verkennen, dass bei strenger Erfüllung dieser Forderung die eingeschlagene Richtung im Stande sein wird, die Frage nach der Constitution der bis jetzt so räthselhaften Cholsäure ihrer Lösung entgegenzuführen. Wenn auch dies Ziel noch als ein sehr fernstehendes erscheint, hoffe ich in dem Resultat der gegenwärtigen Arbeit, welches in die folgenden Sätze kurz zusammengefasst ist, eine Grundlage gewonnen zu haben, welche für die Wahl weiterer Versuche als Wegweiser dienen kann.

Zusammenfassung.

1. Die Cholsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_5$ und nicht $C_{25}H_{40}O_5 + {}^1/_4H_2O$.

2. Die Acetylirung der Cholsäure führt zu einem Diacetylderivat.

3. Die Cholsäure enthält drei alkoholische Hydroxyle, von denen zwei als primäre Alkoholgruppen vorhanden sind.

4. Die Dehydrocholsäure besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_5$ und nicht $C_{25}H_{36}O_5$. Sie enthält mindestens zwei Aldehydgruppen, mit Sicherheit drei mit Hydroxylamin in Reaction tretende Sauerstoffatome.

Es ist wahrscheinlich und durch eingehende Versuche zu beweisen, dass die Biliansäure die Zusammensetzung $C_{24}H_{34}O_8$ und nicht $C_{25}H_{36}O_8 + {}^1/_4H_2O$ besitzt. Bei ihrer Entstehung sind zwei Alkoholgruppen der Cholsäure oder zwei Aldehydgruppen der Dehydrocholsäure in Carboxylgruppen übergegangen [1]).

Freiburg i./B., den 8. Juli 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

---

[1]) Latschinoff scheint einen Zusammenhang der von ihm entdeckten Choleïnsäure mit der Cholsäure anzunehmen. Er schreibt sie $C_{25}H_{42}O_4$, und die Derivate werden häufig mit ${}^1/_4$ Molekül Wasser versehen (vergl. diese Berichte XIX, 474 und 1521). Wenn, wie auch ich glaube, ein solcher Zusammenhang besteht, so enthält auch die Choleïnsäure 24 Kohlenstoffatome und ist vielleicht meiner Desoxycholsäure isomer und nicht homolog, wie ich anfangs glaubte; sie entsteht vielleicht mit der letzteren bei der Fäulniss der Cholsäure durch Reduction. Ich hoffe durch besondere Versuche darüber Aufschluss zu erhalten.

420. Richard Möhlau: Ueber die Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Nitrosodimethylanilin.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Die ungünstige Ausbeute an Rubifuscin [1]), welches man durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf Dimethylanilin in Gegenwart concentrirter Salzsäure erhält, bot Veranlassung, die Wirkungsweise der letzteren auf das Nitrosodimethylanilin näher zu untersuchen.

Zu dem Ende wurden je 200 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat mit je 1000 g Salzsäure vom spec. Gew. 1.2 angerührt allmählich auf 100 bis 105° erwärmt. Die dunkelgelbe Lösung geht mit der Zeit in eine rothgelbe über, und die Reaction ist (nach Verlauf einer Viertelstunde von der völligen Auflösung an gerechnet) in dem Augenblick als beendet zu betrachten, wo eine mit Alkalilauge übersättigte Probe kein unverändertes Nitrosodimethylanilin mehr abscheidet.

Das Reactionsproduct wurde 24 Stunden sich selbst überlassen, nach welcher Zeit sich farblose Krystalle abgeschieden hatten, die durch Filtration über Glaswolle von der Flüssigkeit getrennt wurden.

A. Untersuchung der Krystalle.

Die Krystalle repräsentirten das salzsaure Salz einer chlorhaltigen Base. Sie wurden in Wasser gelöst, aus dessen klarer Lösung Ammoniak die freie Base fällte. Letztere wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt, und so in glänzenden, farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 164° erhalten.

Die Analyse ergab für ein

Dichlorparaphenylendiamin

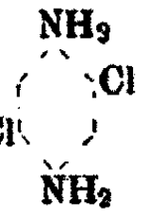
stimmende Zahlen.

Ber. für $C_6H_6Cl_2N_2$		Gefunden
C	40.68	40.85 pCt.
H	3.39	3.96 »

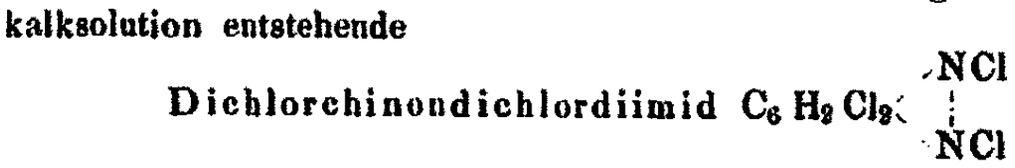
Das durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure aus diesem gewonnene Dichlorchinon zeigte aus Aether krystallisirt den genauen Schmelzpunkt 159°, und ist demnach identisch mit dem von Staedeler, Carius, Levy und Schultz nach verschiedenen

[1]) Diese Berichte XVI, 3081. Ueber diese Verbindung soll demnächst berichtet werden.

Methoden dargestellten Paradichlorchinon. Die Base ist somit ein Paradichlorparaphenylendiamin von der Constitution:



Das aus derselben in verdünnter salzsaurer Lösung durch Chlorkalksolution entstehende



krystallisirt aus Aether in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 134 bis 135°, die theilweise schon vorher sublimiren.

B. Untersuchung der Flüssigkeit.

Die Flüssigkeit lief in 1500 g Natronlauge vom spec. Gew. 1.4. Es schied sich ein schweres, dunkles Oel ab, welches in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium durch Destillation vom Aether getrennt wurde.

Bei einem Versuch, dasselbe bei gewöhnlichem Druck zu rectificiren, stellte sich heraus, dass es sich zwischen 130 und 140° unter Hinterlassung einer voluminösen Kohle und Ausstossung gelblicher, penetrant riechender Dämpfe total zersetzte.

Es wurde daher bei einem Druck von 4 mm Quecksilbersäule der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 220° hellgelb gefärbt über; der kleinere Rest zersetzte sich schliesslich aber ebenfalls vollständig.

Das nun bei gewöhnlichem Druck nochmals destillirte Product siedete zum grösseren Theil zwischen 257 und 258°, ein kleinerer zwischen 260 und 270°, der Rest zersetzte sich wieder gänzlich.

Die Fraction vom Siedepunkt 257 bis 258° erwies sich nach nochmaliger Rectification im Wasserstoffstrom als

Dimethylparaphenylendiamin[1]).

	Ber. für $C_8H_{12}N_2$	Gefunden
C	70.59	70.76 pCt.
H	8.82	8.94 »

[1]) Spuren dieser Substanz lassen sich ausser durch die Methylenblaureaction in wässeriger Lösung auch dadurch nachweisen, dass man letztere in einem Reagensglas aufkocht, welches durch ein mit Mercuronitrat getränktes Filterchen verschlossen ist. Namentlich beim Abkühlen färbt sich im Falle der Anwesenheit von Dimethylparaphenylendiamin die Spitze des Filterchens grün.

Das aus demselben mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure gewonnene Chinon zeigte den Schmelzpunkt 116°, und das nach bekannten Methoden dargestellte Methylenblaujodid enthielt:

Ber. für $C_{16}H_{18}N_3SJ$		Gefunden
J	30.94	30.61 pCt.

Da es der leichten Zersetzlichkeit halber nicht gelingen wollte, die über 258° siedenden Antheile des Oeles in eine für die Untersuchung passende Form zu bringen, so wurden die Umsetzungsproducte näher untersucht.

Durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure entstand neben Spuren von Chinon, welches durch kalten Alkohol abgetrennt wurde, ausschliesslich das Dichlorchinon vom Schmelzpunkt 159°

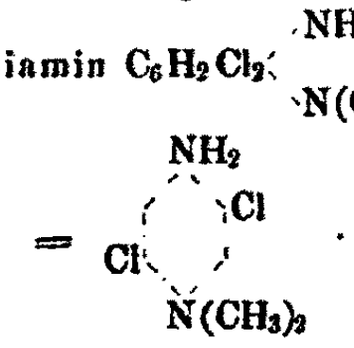
Ber. für $C_6H_2Cl_2O_2$		Gefunden
Cl	40.11	40.03 pCt.

Das durch Oxydation der verdünnten salzsauren, mit Schwefelwasserstoff gesättigten, Chlorzink haltigen Lösung mittelst Eisenchlorid und Ausfällen mittelst Chlorzink resultirende, durch Wiederlösen und Fällen gereinigte Methylenblau lieferte mit Jodkalium ein Jodid, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt in dem Methylenblaujodid ähnlichen broncegläuzenden Nadeln erhalten wurde.

Die Analyse erwies es als ein

Dichlormethylenblaujodid.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_3SCl_2J$	$C_{16}H_{16}N_3SCl_3$	Gefunden	
Cl + J	41.25	—	40.83	— pCt.
Cl	—	27.41	—	26.87 [1]) »

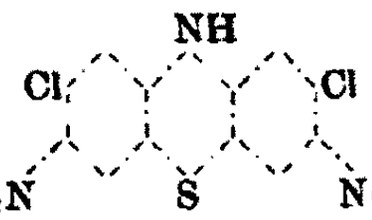
Demnach enthalten die über 258° siedenden Antheile des Basengemisches, wenigstens in vorwiegender Menge, Dimethyldiparachlorparaphenylendiamin $C_6H_2Cl_2$ 

Nicht uninteressant ist, dass bei dem Uebergang in das Blau das Diamin unter anderem ein Chloratom einbüsst. Nimmt man, als am wahrscheinlichsten, an, dass dieses Chloratom das zur Amidogruppe in Orthostellung befindliche sei, so kann man in dieser Thatsache

[1]) Nach dem Austreiben des Jods durch Chlor.

eine Bestätigung der Bernthsen'schen Anschauung[1]) über die Stellung der Imidgruppe zum Schwefelatom im Thiodiphenylamin und dessen Derivaten erblicken.

Dem Dichlormethylenblau resp. dem Leukokörper desselben würde alsdann bezüglich der Constitution das Schema:



entsprechen.

Die Wirkungsweise der Salzsäure auf das Nitrosodimethylanilin ist unter den angegebenen Verhältnissen somit ebensowohl eine reducirende als chlorirende, und vermehrt die Reihe ähnlicher Reactionen um ein weiteres Beispiel. Wie aus Azobenzol Benzidin[2]), Anilin, Parachloranilin[3]); aus Paraazophenetol Paraamidophenol[3]); aus Amidoazobenzol gechlorte Hydrochinone, Anilin, Paraphenylendiamin, Paraamidophenol[4]); aus Chinon Monochlorhydrochinon[5]); aus Chinonchlorimid Mono- und Triamidophenol[6]); aus Thymochinonchlorimid Monochloramidothymol[7]); aus Chinondichlordiimid Tetrachlorparaphenylendiamin[8]); aus Nitrosophenol Di- und Trichloramidophenol[9]) entstehen, liefert das Nitrosodimethylanilin nach den Gleichungen:

$$(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO + 4HCl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 + H_2O + 4Cl$$
$$= (CH_3)_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot NH_2 + H_2O + 2HCl$$

Dimethylparaphenylendiamin und Dimethylparadichlorparaphenylendiamin. Aus letzterem spalten sich in einer Nebenreaction ausserdem noch zwei Methylgruppen ab, um Paradichlorparaphenylendiamin entstehen zu lassen.

Dresden, den 12. Juli 1886.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 230, 99, 159.
[2]) Werigo, Ann. Chem. Pharm. 165, 189.
[3]) R. Schmitt, Journ. f. pract. Chem. 19, 314.
[4]) Wallach, diese Berichte XVII, 395.
[5]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 51, 155.
[6]) Hirsch, diese Berichte XIII, 1907.
[7]) Andresen, Journ. f. pract. Chem. 23, 169.
[8]) Krause, diese Berichte XII, 51.
[9]) Jaeger, diese Berichte VIII, 895. — Hirsch, diese Berichte XIII, 1908.

421. Richard Möhlau: Zur Kenntniss der färbenden Eigenschaften der Benzidinazofarbstoffe.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Im Gegensatz zur Seide und Wolle wird die Baumwolle nur von einer sehr beschränkten Zahl von Farbstoffen ohne Vermittlung einer Beize satt und waschecht angefärbt. Es kamen bis vor zwei Jahren in diesem Sinne eigentlich nur das färbende Princip der Curcuma, das Curcumin, und dasjenige des Safflor, das Carthamin, in Betracht.

Seitdem sind dem Baumwollfärber einige sehr interessante rothe, gelbe und blaue Farbstoffe zugänglich geworden, welche als Congoroth, Benzopurpurin, Chrysamin und Benzoazurin sich theilweise einer bedeutenden Verwendung erfreuen.

Diese Farbstoffe sind bekanntlich Natriumsalze von Sulfo- und Carbonsäuren und entstehen durch Einwirkung diazotirten Benzidins und Tolidins auf die Naphtionsäure, die derselben entsprechende α-Naphtolsulfosäure, eine β-Naphtylaminsulfosäure und die Salicylsäure, also auf Amido- und Hydroxylderivate von Naphtalinsulfosäuren und auf die Orthooxybenzoësäure. Auch die Paraoxybenzoësäure und die verschiedensten Phenolsulfosäuren liefern dem Chrysamin ähnliche Farbstoffe.

Welches nun ist der Grund dieser auffallenden Erscheinung?

Zunächst verdient hervorgehoben zu werden, dass die gebleichte Baumwolle die Färbung in bei weitem vorzüglicherem Maasse zulässt, als die ungebleichte, und indem man sich der wichtigen Witz'schen Untersuchungen[1]) über die Veränderungen der Baumwolle durch den Bleichprocess erinnert, wird man sich des Gedankens nicht erwehren können, dass die sogenannte Oxycellulose eine wesentliche Rolle bei dem Färbeprocess spielt. Es würde sogar eine gewisse Berechtigung in der Annahme liegen, dass diese Amido- oder Hydroxylgruppen enthaltenden Farbstoffe sich mit der Oxycellulose zu salzartigen wasserunlöslichen Verbindungen vereinigten.

Wäre dies aber der alleinige Grund der echten Färbung, so müssten, um aus der grossen Anzahl nur die Azofarbstoffe in Rücksicht zu ziehen, auch das Echtgelb, die Ponceaux, die Scharlachs, da sie ebenfalls Amido- und Hydroxylgruppen neben Sulfogruppen enthalten, brauchbare Baumwollfarbstoffe sein. Da sie sich aber überhaupt nicht, oder wenigstens nicht ohne eine Beize, und auch dann nur sehr locker mit der Baumwollfaser verbinden, so ist mindestens noch ein anderer Grund vorhanden, welcher die Benzidinazofarbstoffe vor allen anderen künstlich erzeugten auszeichnet.

---

[1]) Bulletin de Rouen 1882.

Ich glaube, dass man denselben in der Anwesenheit des Paradiamidodiphenylrestes in den Molekülen dieser Substanzen zu suchen hat, und lasse die folgenden Versuche für diese Anschauung sprechen.

Legt man einen gebleichten Baumwollstrang in eine ungesättigte, kochende, wässrige Lösung von salzsaurem Benzidin hinein, kocht bis zur Entfernung sämmtlicher Luft aus demselben, lässt ihn 24 Stunden, ohne weiter zu erwärmen, darin liegen, nimmt ihn dann heraus, windet ab und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur, wäscht schliesslich mit kochendem und kaltem Wasser tüchtig aus, so hat man eine mit Benzidin gebeizte Baumwolle.

Denn bringt man dieselbe kurze Zeit in eine wässrige Lösung von salpetriger Säure — bereitet aus einer verdünnten Natriumnitritlösung durch Zugabe von etwas Essigsäure —, und nach dem Abwringen in eine wässrige Lösung von naphtionsaurem Natron, so entwickelt sich beim Erwärmen und Kochen der letzteren Congoroth auf der Faser. Und ebenso bildet sich Chrysamingelb, wenn man die Lösung des naphtionsauren Natrons durch eine alkalische Lösung von Salicylsäure ersetzt.

Man ist demnach in der Lage, jene Farbstoffe auf diese Weise auf der Faser zu entwickeln.

Dass sich das Tolidin dem Benzidin analog verhält, ist sehr wahrscheinlich. Mit salzsaurem Orthodiamidodiphenetol behandelte Baumwolle ergab einen ganz ähnlichen Effect, wie mit Benzidin gebeizte.

Man könnte nun einwenden, die Affinität des Benzidins zur Oxycellulose sei wiederum durch die Anwesenheit der Amidogruppen ausschliesslich bedingt. Diesem Einwande zu begegnen, wurden andere aromatische Amine in Untersuchung gezogen. Es hat sich in den meisten Fällen ein negatives Resultat ergeben, jedenfalls wurden niemals so intensive, echte Färbungen erhalten, wie mit Benzidin.

Auf Grund dessen, glaube ich, ist man zu der Annahme berechtigt, dass die Bedeutung der sogenannten Benzidinazofarbstoffe für die Baumwollfärberei in der Anwesenheit des Paradiamidodiphenylrestes in den Molekülen jener Körper bedingt ist.

Dresden, den 12. Juli 1886.

422. Ch. Ris: Ueber Reactionsverhältnisse des β-Dinaphtylamins.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Wie Versuche von E. Friedländer[1]) darthun, werden das Phenyl-, ferner das *o*- und *p*-Tolyl-β-naphtylamin beim Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure so gespalten, dass einerseits stets β-Naphtol und anderseits Anilin beziehungsweise *o*- und *p*-Toluidin[1]) entstehen.

Das β-Dinaphtylamin tritt bei der fabrikmässigen Darstellung des β-Naphtylamins als Nebenproduct auf, hat übrigens, wie es scheint, noch keine ausgiebige Verwerthung gefunden; es bot daher um so mehr Interesse festzustellen, ob es sich nicht nach Art der vorhin erwähnten secundären Amine, also unter Bildung des direct nutzbaren β-Naphtylamins und β-Naphtols spalten lasse.

β-Dinaphtylamin wurde mit dem vierfachen Gewicht concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 150° erhitzt, aber irgend welche Reaction hatte nicht stattgefunden.

Ich erhöhte die Temperatur bei gleicher Operationsdauer auf 195—205°. Das erkaltete Versuchsrohr enthielt nun eine dunkle, krystallinisch erstarrte Masse und über dieser eine kaum gelbliche Flüssigkeit mit massenhaft ausgeschiedenen weissen Krystallblättchen. Die Krystallisation ging durch warmes Wasser leicht in Lösung; mit überschüssiger Natronlauge entstand ein nahezu weisser, krystallinisch-flockiger Niederschlag, den ich unter Ausschütteln mit Aether u. s. w. gesondert habe.

Nähere Untersuchung des Aetherrückstandes bestätigte, dass β-Naphtylamin vorlag. Schmelzpunkt einer aus heissem Wasser umkrystallisirten Probe wie bei obiger Base 112° und überhaupt völlig identische Eigenschaften.

Der vom warmen Wasser zurückgelassene Theil der Reactionsmasse wurde von verdünnter kochender Natronlauge partiell gelöst. Was zurückblieb, erwies sich als noch intactes β-Dinaphtylamin, die gelöste Substanz als β-Naphtol.

Dieses ist mit überschüssiger Säure ausgefällt und nach bekanntem Verfahren gereinigt worden. Weisse Krystallblätter vom normalen Schmelzpunkt 123° des β-Naphtols. Mit Chloroform und weingeistiger Kalilauge gaben sie die für diesen Körper charakteristische blaue Farbenreaction. Also war durch die Salzsäure bei 200° wenigstens ein Theil des β-Dinaphtylamins nach Erwartung zersetzt worden, gemäss Gleichung:

$$(C_{10}H_7)_2NH + H_2O = C_{10}H_7 . OH + C_{10}H_7 . NH_2.$$

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2088.

Ich habe nun die Mischung von secundärem Amin und concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf 240° erhitzt. Der Rohrinhalt sah nicht viel anders aus als nach dem Operiren bei 200°, aber er löste sich beim Digeriren mit salzsaurem, warmem Wasser, dann mit Natronlauge bis auf Spuren eines dunklen, schmierigen Körpers vollständig auf.

Ich erhielt auf 4 g β-Dinaphtylamin einmal mit 12, dann mit 6 g concentrirter Salzsäure 1.75 und 1.97 g primäres Amin und überdies in jedem Falle nahezu 2 g β-Naphtol.

Bemerkenswerther Weise wird das secundäre Amin bei 240° auch durch verdünnte und nur wenig überschüssige Salzsäure glatt gespalten.

So ergaben zwei Versuche mit je 4 g Dinaphtylamin und 7 g 12-procentiger Salzsäure bei sechsstündigem Erhitzen auf obige Temperatur einerseits 1.95 und 1.96 g Naphtylamin und anderseits 1.97 und 1.95 g Naphtol.

Auf Grund von in hiesigem Universitätslaboratorium gemachten Erfahrungen habe ich ferner versucht, aus dem β-Dinaphtylamin auch mit Chlorzinkammoniak und Salmiak primäres Amin darzustellen.

Das secundäre Amin wurde mit der doppelten Gewichtsmenge jedes der zwei andern Körper 8 Stunden auf 370° erhitzt.

Die Reactionsmasse bestand aus einer dunklen, krystallinischen obern und einer dichten, hellen, untern Schicht, sie trat an salzsaures, warmes Wasser in erheblicher Menge β-Mononaphtylamin ab, welches sich leicht rein darstellen liess.

Reactionsgleichung:

$$(C_{10}H_7)_2NH + HNH_2 = 2 \cdot C_{10}H_7NH_2.$$

Ich erhielt unter erwähnten Umständen auf 14 und 7 g Dinaphtylamin 5.0 und 2.52 g primäres Amin, das sind 35.7 und 36 pCt. vom Gewicht des secundären Amins.

Salmiak allein wirkt auf das β-Dinaphtylamin (3 : 1 Gewichtstheile) bei 300° nicht, auch bei 8stündigem Erhitzen auf 370° noch nicht bedeutend ein, aber eine gut fassbare Menge β-Mononaphtylamin war doch entstanden.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. V. Merz.

423. G. Neumann: Ueber Nitrophenolbenzoate, Nitrobenzoate und deren Spaltungsproducte.

(Eingegangen am 25. Juni.)

[II. Mittheilung.]

Im December[1]) vorigen Jahres berichtete ich über die Producte, welche entstehen bei der Einwirkung von Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.48 und 1.53 auf das *o*-Nitrophenolbenzoat. Ich habe die Untersuchungen weiter durchgeführt, und zwar habe ich zunächst studirt:

D. Die Producte der Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) auf *o*-Nitrophenolbenzoat.

2 g *o*-Nitrophenolbenzoat wurden langsam in ein Gemisch von 15 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) eingetragen. Sie lösten sich ohne äusserlich wahrnehmbare Reaction auf; erst beim Erwärmen trat eine solche ein und zwar sehr heftig, so dass die Wärmezufuhr von Zeit zu Zeit unterbrochen werden musste. Die anfangs gelbrothe Lösung wurde tief schwarz und nach beendigter Reaction bernsteinfarben. Zuerst suchte ich die entstandenen Reactionsproducte wie bei dem *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat und dem *o*-*p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat durch Eingiessen in Wasser und nachherige fractionirte Krystallisation aus Petroleumäther (Sdp. 60—90°) zu reinigen. Da ich aber nach zwanzigmaligem Umkrystallisiren immer wieder ein bei 107—122° schmelzendes Gemisch erhielt, suchte ich nach anderen Krystallisationsmitteln und fand schliesslich, dass Wasser das zweckmässigste Lösungsmittel sei. Schon nach acht- bis zehnmaligem Umkrystallisiren erhielt ich eine homogene Verbindung.

Diese Verbindung krystallisirt in kleinen, wenig gelbgefärbten Nadeln, deren Schmelzpunkt 142.5° ist. Sie konnte ein Tetranitrophenolbenzoat (Trinitrophenol-*m*-nitrobenzoat?), ein sulfurirtes Di- (oder Tri-) nitrophenol-*m*-nitrobenzoat oder *m*-Nitrobenzoësäure sein (also ein mit Hülfe der Schwefelsäure erhaltenes Spaltungsproduct des aus Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und *o*-Nitrophenolbenzoat entstehenden *o*-*p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoats). Die Verbindung enthielt keine Sulfogruppen, wie durch Schmelzen mit Natrium und nachherige Prüfung mit Nitroprussidnatrium bewiesen wurde. Ueber die anderen

[1]) Diese Berichte XVIII, 3319.

Möglichkeiten entschied die Stickstoffbestimmung für *m*-Nitrobenzoësäure, worauf auch schon der Schmelzpunkt 142.5° hindeutet.

Analyse:

0.29925 g Substanz der im Exsiccator getrockneten Verbindung lieferten 33.4 ccm Stickstoff bei 24° und 772 mm Druck, also 0.0266 g Stickstoff oder 8.91 pCt.

	Ber. für $C_7H_5NO_4$		Gefunden
N	14	8.74	8.91 pCt.

Die Mutterlauge, aus welcher die in Wasser ziemlich schwerlösliche *m*-Nitrobenzoësäure auskrystallisirt war, musste nun noch ein Nitrophenol und wahrscheinlich das höchst nitrirte Phenol, also Pikrinsäure enthalten. Das Vorhandensein von Pikrinsäure wurde ausser durch die stark gelbfärbende Kraft und den bitteren Geschmack der Lösung noch durch eine Reihe von charakteristischen Reactionen in der stark concentrirten Mutterlauge erwiesen.

Es war mir also nicht gelungen, wie ich anfangs vermuthete, das zuerst von Stünkel[1]) aus Pikrinsäurebenzoat durch Nitriren mit starker Salpetersäure dargestellte Pikrinsäurenitrobenzoat (*o-o-p*-Trinitrophenol-*m*-nitrobenzoat) auf diesem Wege zu erhalten.

Anhangsweise bemerke ich noch, dass bei einem etwas modificirten Herstellungsverfahren des von Stünkel zur Bildung des *o-o-p*-Trinitrophenol-*m*-nitrobenzoats ebenfalls dargestellten Pikrinsäurebenzoats durchaus keine Explosionen auftreten. Stünkel giebt an, dass schon beim Benzoyliren (durch directes Erhitzen mit der Flamme) von 10 g Pikrinsäure sehr heftige Reaction auftrete, und schliesslich der Kolben, in dem die Operation geschah, unter starker Detonation zerschmettert wurde. Ich benzoylirte 23 g Pikrinsäure, indem ich sie mit der äquivatenten Menge Benzoylchlorid anfangs im Wasserbade, dann mit kleiner Flamme gelinde erwärmte und schliesslich ziemlich stark erhitzte; eine Explosion trat nicht ein.

II. Ueber *p*-Nitrophenolbenzoat und *m*-Nitrobenzoate.

A. *p*-Nitrophenolbenzoat.

Das Ausgangsproduct für die folgende Reihe von Versuchen, das *p*-Nitrophenol, wurde aus dem schwarzen Rückstande gewonnen, welcher bei der *o*-Nitrophenol-Darstellung resultirt.

Analog dem *o*-Nitrophenolbenzoat entstand das *p*-Nitrophenolbenzoat durch Erhitzen von 10 g (bei 60° im Luftbade, dann im Exsiccator getrocknetem) *p*-Nitrophenol mit 10 g Benzoylchlorid in einem mit einem Steigrohr versehenen Kolben. Während der plötzlich ein-

[1]) Göttingen, Dissertation 1880.

tretenden heftigen Reaction musste die Flamme entfernt, dann aber das Gemisch mit sehr kleiner Flamme so lange erhitzt werden, bis jegliche Salzsäureentwicklung aufhörte. In Wasser gegossen erstarrte die resultirende gelbe Flüssigkeit sogleich, mit Ammoniak behandelt nahm der entstandene Kuchen eine gelbe Farbe an, die bei längerem Waschen mit Wasser wieder vollständig verschwand. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol oder Petroleumäther (Sdp. 60—90°) reinigte die Verbindung gänzlich.

Sie ist in der Kälte schon in Chloroform löslich; beim Erwärmen nimmt sie Alkohol, Aether, Benzol, Petroleum (Sdp. 60—90°), Eisessig, Aceton und Anilin auf. Die Lösungen der farblosen, sehr dünnen Nadeln haben die Eigenschaft zu effloresciren. Der Schmelzpunkt liegt bei 142.5°. Die Annahme, dass *p*-Nitrophenolbenzoat entstanden sei, wurde durch folgende Stickstoffbestimmung unterstützt:

Analyse:

0.3080 g Substanz lieferten bei 11° C. und 752 mm Druck 15 ccm Stickstoff oder 5.74 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_9NO_4$		Gefunden
N	14	5.76	5.74 pCt.

B. *p*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Genau nach demselben Verfahren, durch welches das *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat aus dem o-Nitrophenolbenzoat erhalten wurde, gelang es auch, das *p*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat aus dem *p*-Nitrophenolbenzoat zu gewinnen. 2 g *p*-Nitrophenolbenzoat wurden mit 15 ccm Salpetersäure von 1.48 spec. Gew. nitrirt, und zwar wurde das *p*-Nitrophenolbenzoat unter stetem Umrühren in die Salpetersäure in geringeren Mengen eingetragen. Die Reaction war nicht so heftig wie die bei der Bildung des *o*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoats, welche schon ziemlich gelinde verlief; deshalb musste das Gemisch noch erwärmt werden. Die gebildete schleimige Flüssigkeit erstarrte, nachdem sie in Wasser gegossen war, alsbald zu einem hellgelben, amorphen Klumpen. Zum Umkrystallisiren der Verbindung eignet sich am besten Alkohol.

Der so erhaltene Körper ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, in heissem löst er sich dagegen reichlich; ähnlich verhält er sich auch gegen Eisessig. Er krystallisirt in langen, weichen, seideglänzenden, farblosen Nadeln, die bei 135.5° schmelzen. Die nachfolgende Stickstoffbestimmung gestattet es, der Verbindung die empirische Formel $C_{13}H_8N_2O_6$ zu geben.

Analyse:

0.2761 g der völlig trockenen Verbindung gaben bei 11° C. und 753 mm Druck gemessen 23 ccm Stickstoff, also 9.80 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_8N_2O_6$		Gefunden
N_2	28	9.72	9.80 pCt.

Um die Constitution dieser Verbindung zu ergründen, versuchte ich 2 g derselben mit 2 g Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung zu spalten. Die nach dem Kochen entstandene rothbraune Lösung wurde zur Trockne eingedampft und mit Salzsäure zersetzt. Nach wiederholtem fractionirtem Krystallisiren resultirten zwei Körper, welche sich durch die Schmelzpunkte 114° beziehungsweise 142° und die sonstigen Eigenschaften (beim letzteren besonders durch das charakteristische Baryumsalz) als *p*-Nitrophenol und *m*-Nitrobenzoësäure erwiesen. Die untersuchte Verbindung ist demnach

$$C_6H_4\begin{cases}OCO\begin{cases}C_6H_4\,I\\NO_2\ m\end{cases}\\NO_2\quad p.\end{cases}I$$

C. *o*-*p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat aus *p*-Nitrophenolbenzoat.

Auch diese Verbindung wurde in derselben Weise aus *p*-Nitrophenolbenzoat gewonnen, wie sie aus *o*-Nitrophenolbenzoat dargestellt worden war. 2 g *p*-Nitrophenolbenzoat wurden unter Erwärmen in 15 ccm Salpetersäure von 1.53 spec. Gew. aufgelöst und die Lösung in Wasser gegossen. Alsbald schied sich eine zähflüssige Masse aus, die nach einiger Zeit erstarrte.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren dieser Verbindung aus Eisessig entstanden farblose Krystalle. Ihre Löslichkeit in Alkohol, Eisessig, Benzol sowie ihre sonstigen Eigenschaften, besonders aber ihr Schmelzpunkt 161°, lassen wohl zu, sie für identisch mit dem schon früher aus *o*-Nitrophenolbenzoat dargestellten *o*-*p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat zu erklären und ihr deshalb ebenfalls die Constitutionsformel

$$C_6H_3\begin{cases}OCO\begin{cases}C_6H_4\,I\\NO_2\ m\end{cases}\\NO_2\quad o\\NO_2\quad p\end{cases}I$$

zu geben.

D. Producte der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) auf *p*-Nitrophenolbenzoat.

Wenn schon durch Nitriren von *p*-Nitrophenolbenzoat mit höchst concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) das gleiche Product, nämlich *o*-*p*-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat entstand, wie beim Behandeln von *o*-Nitrophenolbenzoat mit gleich starker Salpetersäure, so kann es nicht Wunder nehmen, wenn auch die Nitrirung mit einem

Gemisch von Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und Schwefelsäure (spec. Gew. 1.82) beim *p*-Nitrophenolbenzoat gang genau so wie beim *o*-Nitrophenolbenzoat verlief.

In der That bilden sich auch beim Nitriren von 2 g *p*-Nitrophenolbenzoat mit 15 ccm concentrirter Salpetersäure und 15 ccm concentrirter Schwefelsäure *m*-Nitrobenzoësäure und Pikrinsäure. Das Auftreten beider Verbindungen wurde genau so erwiesen, wie unter ID angegeben ist.

Anorganisches Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Berlin.

---

424. Alfred Senier: Ueber die durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehende β-Cyanursäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCXXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

In einer kürzlichen Mittheilung habe ich[1]) eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche zeigten, dass die eine von den beiden isomeren Cyanursäuren, welche durch Einwirkung von Hexabromaceton auf Harnstoff entstehen, nämlich die α-Säure, mit der gewöhnlichen Cyanursäure identisch ist. Was die β-Säure betrifft, so machte ich darauf aufmerksam, dass weitere Versuche nöthig seien, um ein entscheidendes Urtheil fällen zu können. Diese Versuche sind unterdessen ausgeführt worden. Ich habe genau nach der Vorschrift von Herzig[2]) mehrere Präparate der β-Säure dargestellt. Dieselben hatten alle ein gleiches Aussehen und bestanden aus Krystallen, welche denen der Cyanursäure unähnlich waren und im Allgemeinen die von Herzig beobachteten Eigenschaften besassen. Durch wiederholtes einfaches Umkrystallisiren aus heissem Wasser nahmen jedoch die Krystalle allmählich den Charakter der gewöhnlichen Säure an, und von den unterscheidenden Merkmalen verschwand eines nach dem anderen. Die Eigenschaften, welche nach den Angaben Herzig's die

---

[1]) Senier, diese Berichte XIX, 1646.

[2]) Herzig, diese Berichte XII, 170.

β-Säure im Gegensatz zur α-Verbindung und zur gewöhnlichen Cyanursäure kennzeichnen sollen, sind folgende:

I. Sie giebt beim Erhitzen keine Cyansäure.

II. Bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid liefert dieselbe kein Cyanurchlorid.

III. Sie zeigt nicht die Hofmann'sche Cyanursäurereaction.

IV. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser.

V. Sie ist in Alkohol löslicher wie die α-Verbindung und die gewöhnliche Cyanursäure.

VI. Sie bildet kein Baryumsalz von constanter Zusammensetzung.

I. Einwirkung der Wärme.

Keines der von mir untersuchten Präparate gab beim Erhitzen in engen Röhren Cyansäure. Dieselbe wird aber leicht erhalten und kann zweifellos nachgewiesen werden, wenn man die Präparate 3 oder 4 Mal aus Wasser umkrystallisirt.

II. Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Indem ich das Product, welches sich beim Erhitzen der β-Säure mit Phosphorpentachlorid im Einschlussrohr bildet, genau nach den Angaben Beilstein's [1]) behandelte, gelang es mir, wie bereits erwähnt [2]), das Cyanurchlorid zu isoliren. Durch Erhitzen des Rohrinhalts auf 150° wird das bei der Reaction gebildete Phosphoroxychlorid entfernt, während das Cyanurchlorid nebst anderen Producten in der Retorte zurückbleibt. Extrahirt man nun mit trockenem Aether, so hinterlässt derselbe beim Verdunsten rohes Cyanurchlorid. Dasselbe wird schnell mit Wasser gewaschen, *in vacuo* getrocknet und wiederum mit Aether ausgezogen. Aus dieser Lösung scheidet sich das Chlorid in Krystallen aus, welche durch ihren Schmelzpunkt sowohl wie durch den charakteristischen Geruch identificirt wurden.

III. Hofmann's Cyanursäurereaction.

Die charakteristische Eigenschaft der Cyanursäure, ein tertiäres Natriumsalz zu bilden, welches in warmer, concentrirter Natronlauge weniger löslich ist, wie in kalter, habe ich bei allen Präparaten der β-Säure, selbst wenn dieselben auch nur einmal umkrystallisirt worden waren, ohne jede Schwierigkeit beobachtet.

---

[1]) Beilstein, Ann. Chem. Pharm. 116, 357.

[2]) Senier, Diese Berichte XIX, 1653.

IV. Krystallwasser.

Entgegen den Angaben von Herzig habe ich wahrgenommen, dass meine Präparate der β-Säure, wenn man sie nach dem Umkrystallisiren zwischen Filtrirpapier trocknet und nachher etwa eine Stunde der Luft aussetzt, Krystallwasser enthalten, welches unter 120° entweicht, und dessen Menge mit dem Grade der Reinheit wächst. Das Product einer vierten Krystallisation gab mir die folgenden Zahlen:

Theorie $C_3N_3(OH)_3 . 2H_2O$		Versuch
H_2O	21.8	15.8 pCt.

Dasselbe Specimen enthielt nach nochmaligem Umkrystallisiren Wasser in grösserem Verhältniss. Gleichzeitig wurde unter genau denselben Bedingungen eine Bestimmung des Krystallwassergehalts der gewöhnlichen Cyanursäure ausgeführt.

Das Ergebniss war folgendes:

Theorie $C_3N_3(OH)_3 . 2H_2O$		Versuch gew. Säure	Versuch β-Säure
H_2O	21.8	21.9	19.7 pCt.

Es ist also klar, dass die gereinigte β-Säure Krystallwasser enthält, welches bei weiterer Reinigung zunimmt, bis es, wie der letzte Versuch zeigt, den Gehalt der gewöhnlichen Säure von 2 Mol. beinahe erreicht hat.

V. Löslichkeit in Alkohol.

Herzig führt von der β-Säure keine Bestimmung der Löslichkeit in Alkohol an. In der That ist sie löslicher wie die α-Verbindung oder die gewöhnliche Säure, aber durch häufiges Umkrystallisiren wird, wie die folgenden Bestimmungen zeigen, ihre Löslichkeit allmählich verringert.

In 100 g	1. Kryst.	5. Kryst.	6. Kryst.
Alkohol bei 22—24°	0.425	0.240	0.156 g

Die grössere Löslichkeit der β-Säure wird demnach durch eine Verunreinigung bedingt, welche man durch Krystallisation entfernen kann, und ist also keine charakteristische Eigenschaft der β-Säure.

VI. Baryumsalz.

Es ist Herzig nicht gelungen, ein Baryumsalz der β-Säure von constanter Zusammensetzung darzustellen. Durch sorgfältige Beobachtung der Vorschrift Wöhler's[1]) habe ich jedoch aus der nur zwei-

[1]) Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 62, 252.

mal umkrystallisirten Säure das primäre Salz in schönen Krystallen erhalten. Es hat die Formel:

$$C_3N_3(OH)_2(O\,ba)\,H_2O,$$

welche erfordert:

	Theorie	Versuch
Baryum	31.93	32.71 pCt.

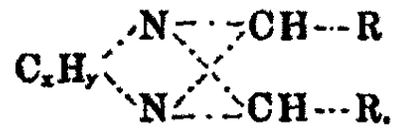
Man sieht also, dass durch blosses Umkrystallisiren aus Wasser die β-Cyanursäure so gereinigt werden kann, dass alle Eigenschaften, welche sie von der gewöhnlichen Säure unterscheiden, nach einander verschwinden. Unzweifelhaft werden durch die Krystallisation kleine Mengen einer Verunreinigung beseitigt, welche, wenn auch nicht gross genug, um die analytischen Daten zu beeinträchtigen, dennoch die Eigenschaften der Säure in erheblicher Weise modificirten. »Es ist also die β-Cyanursäure, ebenso wie die α-Verbindung mit der gewöhnlichen Cyanursäure identisch.«

425. O. Hinsberg: Zur Constitution der Aldehydine.

[Aus dem unorganischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Der Entdecker der Aldehydinbasen, Ladenburg [1]), hat für die Körper dieser Gruppe die folgende Constitutionsformel aufgestellt:



Diese Formel ist wohl geeignet die Eigenschaften der Aldehydine, besonders ihre grosse Beständigkeit gegen Säuren, zu erklären. Sie bedürfte aber, um als richtig anerkannt zu werden, eines vollkommen exacten Beweises, zumal da sie eine ganz neue Klasse von Körpern aufstellt.

Ein solcher Beweis ist bisher nicht geliefert worden; Ladenburg selbst bezeichnet die von ihm angegebene Formel als eine hypothetische [2]), und andere Versuche, sie zu beweisen, sind meines Wissens seitdem nicht gemacht worden.

[1]) Diese Berichte X, 1126; XI, 590 und 1650.

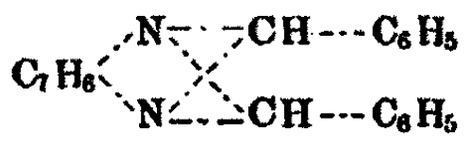
[2]) Diese Berichte XI, 595.

Dass eine andere, für die Aldehydine ebenfalls mögliche Constitutionsformel:

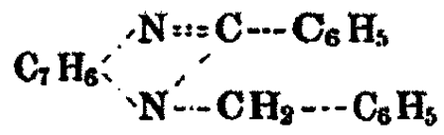


nicht wahrscheinlich sei, hat ebenfalls **Ladenburg** bereits auseinandergesetzt. Bei dieser Unsicherheit schien es mir der Mühe werth, nachzuforschen, ob die Aldehydine nicht einer schon bekannten, ihrer Constitution nach mit Sicherheit festgestellten Körperklasse angehören.

Ein Versuch, der bezüglich des Tolubenzaldehydins, dem bisher die Formel



zukam, unternommen wurde, hat gezeigt, dass dieser Körper in der That zu der Klasse der Amidine und speciell derjenigen der Anhydrobasen gehört; die Verbindung ist als benzylirtes Anhydrobenzdiamidotoluol:



aufzufassen.

Der Beweis wurde in der Weise geführt, dass man Anhydrobenzoyldiamidotoluol, welches leicht durch Zusammenschmelzen von *m-p*-Toluylendiamin mit Benzoësäure entsteht, vermittelst Benzylchlorid in die Monobenzylverbindung überführte. Das entstehende Product erwies sich in Zusammensetzung und Eigenschaften als identisch mit dem Tolubenzaldehydin.

Bei der Ausführung des Versuches wurden je 3 g der oben erwähnten Anhydrobase mit circa 10 ccm Benzol und 1.3 g Benzylchlorid in einer Röhre eingeschmolzen und 6 Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre hatte sich an den Wänden derselben eine weisse Krystallmasse abgesetzt, welche von geringeren Mengen einer etwas grau gefärbten, schmierigen Masse bedeckt war. Nach dem Abgiessen der Benzollösung wurde die zurückbleibende feste Masse mit Alkohol behandelt, wobei die obere, grau gefärbte Schicht in Lösung ging; sie erwies sich als das salzsaure Salz einer niedrig schmelzenden Base, wahrscheinlich der dibenzylirten Anhydroverbindung, und wurde nicht weiter untersucht. Der in Alkohol unlösliche Theil des festen Röhreninhaltes löste sich vollständig in heissem Wasser; er bestand aus dem salzsauren Salze der unveränderten Anhydrobase, welche leicht an ihrem Schmelzpunkte 240° erkannt wurde.

Die gesuchte monobenzylirte Base findet sich also nicht unter diesen festen Producten, sie ist dagegen in nahezu reinem Zustande in der Benzollösung enthalten.

Die durch Abdampfen des Benzols erhaltene Verbindung wurde zunächst zweimal aus Alkohol umkrystallisirt; sodann wurde das salzsaure Salz dargestellt, dieses durch Ammoniak zerlegt und die nun bereits farblose Base noch einige Male aus Alkohol krystallisirt.

Ich erhielt das Monobenzylanhydrobenzdiamidotoluol so in farblosen, ziemlich grossen Prismen, die zuweilen zu Zwillingen verwachsen waren, mit dem Schmelzpunkte 195° und der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	84.57	84.26 pCt.
H	6.04	6.00 »

Die Verbindung ist kaum löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol; sie sublimirt zwischen zwei Uhrgläsern in farblosen Nadeln. Ihr salzsaures Salz bildet weisse, lange Nadeln, welche schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer löslich in Salzsäure sind. Es enthielt, über Schwefelsäure getrocknet, noch 1 Molekül Krystallwasser, hat demnach die Zusammensetzung $C_{21}H_{18}N_2$, HCl, H_2O.

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.07	10.17 pCt.

Das Platindoppelsalz wird als ein gelber Niederschlag erhalten, der in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich ist. Alle diese Angaben stimmen so vollkommen mit denjenigen überein, welche Ladenburg für das Tolubenzaldehydin macht, dass an der Identität der beiden Körper nicht gezweifelt werden kann. Durch die krystallographische Untersuchung hoffe ich den Beweis, dass die beiden Verbindungen identisch sind, noch weiter führen zu können.

Es ist wohl erlaubt, von dem Tolubenzaldehydin auf die übrigen Aldehydine zu schliessen und dieselben sämmtlich als substituirte Amidine aufzufassen. Ihre Bildung erfolgte dann in dieser Weise:

$$C_xH_y\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CHO\text{---}R\\CHO\text{---}R\end{matrix} = C_xH_y\begin{matrix}N{=}C\text{---}R\\N\text{---}CH_2\text{---}R\end{matrix} + 2H_2O.$$

Das Charakteristische dieser Reaction besteht darin, dass zwei zweiwerthige Gruppen R---CH= sich in eine dreiwerthige Gruppe R---C≡ und in eine einwerthige Gruppe R---CH_2--- umwandeln.

Aehnliche Vorgänge hat man schon früher beobachtet; vor allem wird man an die durch Alkali bewirkte Zerlegung einiger Aldehyde in Alkohol und Säure, sowie an den Uebergang des Glyoxals in Glycolsäure erinnert.

Aachen, den 12. Juli 1886.

426. Hugo Oppenheimer: Ueber die Condensation von Terephtalaldehyd mit Kohlenwasserstoffen.

[Erste Abhandlung.]

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Baeyer und seine Schüler[1]) haben vor längerer Zeit den Beweis geführt, dass Aldehyde der Fettreihe sich mit Benzol und seinen Homologen durch concentrirte Schwefelsäure condensiren lassen, während dieses Reagens auf ein Gemisch von Benzol und Bittermandelöl ohne Einwirkung ist. Griepentrog[2]) hat jetzt gezeigt, dass man bei Anwendung von Chlorzink und hoher Temperatur auch bei Benzaldehyd diese Condensation bewerkstelligen kann.

Ich habe endlich vor einiger Zeit gefunden, dass substituirte Benzaldehyde, wie z. B. Terephtalaldehyd auch schon bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure condensirend wirken, so dass dieser Doppelaldehyd sich bei der in Frage kommenden Reaction wie ein Aldehyd der Fettreihe verhält.

Terephtalaldehyd löst sich in reiner concentrirter Schwefelsäure klar auf. Wird diese Lösung mit einem Ueberschusse von Benzol im zugeschmolzenen Rohre 8—10 Stunden auf 100° erhitzt, so scheidet sich beim Eingiessen des Gemisches in Eiswasser ein schmutzig gelber Niederschlag aus. Nachdem das überschüssige Benzol weggenommen war, wurde der erwähnte Niederschlag durch Schütteln mit Aether in Lösung gebracht.

Diese schöne, gelbrothe Lösung hinterlässt beim Abdampfen des Aethers ein dickflüssiges Oel, das bei einem Drucke von 46 mm bei 190—195° unter Zersetzung siedet; in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, schmilzt es wieder bei —15°.

Dasselbe zeigt alle Reactionen eines aromatischen Aldehydes, wie die Reduction ammoniakalischer Silberlösung und die Vereinigung mit Phenylhydrazin.

Beim Schütteln mit einer concentrirten Natriumbisulfitlösung scheidet sich ein Niederschlag aus, der in Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol und Aether völlig unlöslich ist. Da die entsprechende Verbindung des Terephtalaldehydes in Wasser sich sehr leicht löst, so genügt wiederholtes Waschen mit Wasser, um den Niederschlag von etwa unverarbeitetem Terephtalaldehyd frei zu erhalten.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1180.

[2]) Diese Berichte XIX, 1876.

Nach der Reinigung stellt derselbe eine krystallinische Masse dar, die sich beim Erwärmen mit Säuren oder Carbonaten unter Abscheidung desselben Oeles zersetzt.

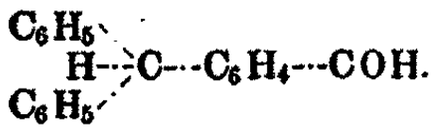
In dieser Natriumbisulfitverbindung wurde das Natrium als Sulfat bestimmt, welche Analyse folgendes Resultat ergab:

	Ber. für $C_{20}H_{17}O_4NaS$	Gefunden
Na	6.11	6.15 pCt.

Ferner wurde das aus dieser Verbindung wieder abgeschiedene und somit gereinigte Oel einer Analyse unterworfen, die folgende Zahlen ergab:

	Ber. für $C_{20}H_{16}O$	Gefunden
C	88.24	88.21 pCt.
H	5.88	5.86 »
O	5.88	— »

Es liegt somit zweifelsohne hier der Aldehyd des Triphenylmethans vor, bei dem sich die Aldehydgruppe zu dem Methankohlenstoffatom in Parastellung befindet, und der demnach folgendermaassen constituirt ist:

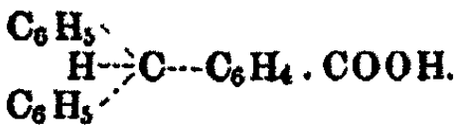


Die Oxydation dieses Aldehydes ergab zwei verschiedene Resultate, je nachdem als Oxydationsmittel Silberoxyd oder Kaliumpermanganat, resp. Chromsäuremischung zur Verwendung kamen.

Mit Silberoxyd entsteht eine weisse, über dem Siedepunkte des Quecksilbers schmelzende Säure, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_2$	Gefunden
C	83.31	83.29 pCt.
H	5.80	5.83 »

Diese Säure ist demnach die mit der Triphenylessigsäure von E. und O. Fischer[1]) und der Triphenylmethanmonoorthocarbonsäure von Baeyer[2]) isomere Triphenylmethanmonoparacarbonsäure von folgender Formel:

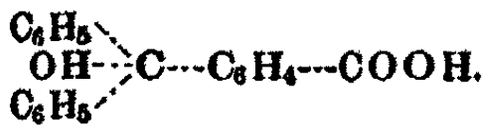


Die stärkeren Oxydationsmittel greifen gleichzeitig den Wasserstoff des Methanrestes an, so dass die Carbonsäure des Triphenylcarbinols entsteht, wie die Elementaranalyse ergab:

	Ber. für $C_{20}H_{16}O_3$	Gefunden
C	78.97	78.94 pCt.
H	5.24	5.28 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 260.
[2]) Ebenda 202, 52.

Dieser Triphenylcarbinolparacarbonsäure wäre also folgende Constitution zuzuschreiben:



Weitere Versuche über die Condensationsproducte des Terephtalaldehydes und seiner Derivate mit Kohlenwasserstoffen sind im Gange.

---

427. S. Kleemann: Ueber eine eigenthümliche Reaction der Malonsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 16. Juli.)

Malonsäure löst sich unschwer schon in der Kälte in Acetanhydrid auf. Beim Erwärmen tritt alsbald lebhafte Kohlensäureentwicklung ein; die Lösung färbt sich zunächst gelb, dann gelbroth und zeigt eine an das Fluoresceïn erinnernde gelbgrüne Fluorescenz, die besonders stark bei Zusatz von Eisessig hervortritt.

Die Reaction ist so auffallend und dabei so empfindlich, dass sie sich zum Nachweis selbst sehr kleiner Mengen Malonsäure sehr gut eignet. 1 Milligramm Malonsäure, in der angegebenen Weise behandelt, zeigt noch starke Fluorescenz.

Die Salze der Malonsäure reagiren gegen Essigsäureanhydrid in geringerem Maasse, der Aethylester dagegen selbst im geschlossenen Rohre gar nicht. Er zerfällt dabei höchstens in Kohlensäure und Essigester.

Um die neue Substanz zu erhalten, setzt man zweckmässig von vornherein entwässertes Natriumacetat zu, und zwar auf 1 Theil Malonsäure 1 Theil essigsaures Natrium und 3 Theile Acetanhydrid. Das Gemenge, welches sich von selbst schwach erwärmt, wird auf dem Wasserbade erhitzt. Während der mitunter stürmischen Gasentwicklung beginnt bereits das Reactionsproduct sich in orangefarbenen, amorphen Flocken auszuscheiden. Wenn keine Kohlensäure mehr entweicht, lässt man erkalten, verdünnt zur völligen Abscheidung der Verbindung mit Alkohol, filtrirt und wäscht mit Weingeist nach. Man erhält so eine orangerothe Paste, die durch mehrmaliges Lösen in verdünnter Essigsäure und Wiederfällen mit Alkohol gereinigt werden kann.

Die Ausbeute ist nur mässig, da ein Theil der Malonsäure, von der sich nach beendeter Reaction nichts mehr vorfindet, dabei in Kohlendioxyd und Essigsäure zerfällt.

Im Vacuum getrocknet stellt die Substanz ein braungelbes Pulver dar; dasselbe ist eine Natriumverbindung.

Gefunden: 7.24 und 7.56 pCt. Natrium.

In Wasser, in Alkalilaugen und auch in concentrirter Schwefelsäure ist die Natriumverbindung mit Orangefarbe leicht, in Essigsäure mit der erwähnten Fluorescenzerscheinung etwas schwerer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht löslich. In der wässrigen Lösung erzeugen Salzlösungen braungelbe, flockige Fällungen.

Aus der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die freie Säure in braungelben, feinen Flocken ab, die zur Analyse zweimal in Alkali gelöst, durch Säure wieder ausgeschieden und im Vacuum getrocknet wurden.

Gefunden: Kohlenstoff 49.62 pCt., Wasserstoff 2.04 pCt.

Die analytischen Daten stimmen am besten mit einer Formel $C_{11}H_3O_8Na$ für das Natriumsalz (8.04 pCt. Natrium berechnet), beziehungsweise $C_{11}H_4O_8$ für die freie Säure (49.99 pCt. Kohlenstoff, 1.52 pCt. Wasserstoff berechnet) überein. Damit liesse sich auch das weiter unten zu beschreibende Phenylhydrazinderivat in Einklang bringen.

Beim Erhitzen der verdünnt essigsauren Lösung entwickelt die Substanz auffallender Weise Kohlensäure, die Lösung verliert allmählich die Fluorescenz und wird dunkler, hinterlässt aber beim Verdunsten oder beim Fällen mit Alkohol nur schmierige Producte.

Phenylhydrazinverbindung. Kocht man die essigsaure Lösung der Natriumverbindung kurze Zeit mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin auf, so entweicht Kohlensäure. Die Flüssigkeit nimmt eine hellere Farbe an und liefert nach dem Erkalten bei Wasserzusatz eine gleichmässige, wenn auch nicht krystallinische, gelbe bis orangefarbene Fällung. Gereinigt wird die Substanz, indem man sie in Eisessig löst, zur Lösung verdünnte Essigsäure setzt und dann mit Wasser fällt.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{16}N_4O_4$
C	66.26	66.00 pCt.
H	4.65	4.00 »
N	13.79	14.00 »

Die Bildung dieser Phenylhydrazinverbindung erfolgt dem gemäss wohl nach der Gleichung:

$$C_{11}H_3O_8Na + 2\,C_6H_5NH.NH_2 + C_2H_4O_2 = C_{10}H_4O_4(N.NHC_6H_5)_2 + CO_2 + 2\,H_2O + NaC_2H_3O_2.$$

In Wasser und Aether ist die Verbindung unlöslich, dagegen löst sie sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht, ausserdem in ätzenden und kohlensauren Alkalien, in Barytwasser und auch in starker Salzsäure. Concentrirte Schwefelsäure liefert damit eine grüne (beim Erhitzen gelbbraune) Lösung, aus welcher, wie aus der salzsauren Lösung, durch Wasser Fällung eintritt. Der Schmelzpunkt liegt bei 180°, dabei tritt Zersetzung ein. Schon gegen 170° wird die Substanz dunkler.

Ob bei dieser Reaction ein Uebergang der Malonsäure in aromatische Verbindungen stattfindet, hoffe ich bei der Weiterführung der Untersuchung zu entscheiden.

Mit der jüngst durch v. Baeyer[1]) bekannt gewordenen interessanten Condensation des Malonsäureäthers zu Phloroglucintricarbonsäureäther, von deren andersartigem Verlauf ich mich durch Wiederholung des Versuches überzeugte, scheint das Verhalten der Malonsäure gegen Essigsäureanhydrid in keinem directen Zusammenhang zu stehen.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

428. Otto N. Witt: Ueber Dinitronaphtylamin.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Im Anschluss an die interessanten Mittheilungen von V. Merz und O. Ris im letzten Hefte der Berichte sei mir gestattet, einige Beobachtungen anzuführen, welche, schon vor längerer Zeit gemacht, bestimmt waren, später im Anschluss an andere Versuche veröffentlicht zu werden.

Der Wunsch, grössere Mengen des von Liebermann und Hammerschlag[2]) beschriebenen Dinitronaphtylamins in bequemer Weise zu erhalten, veranlasste mich, das gewöhnliche Dinitronaphtol der Einwirkung alkoholischen Ammoniaks zu unterwerfen.

Das Dinitronaphtol erhält man leicht in völlig reinem Zustande, wenn man die siedende wässerige Lösung des käuflichen Martiusgelb mit Salzsäure fällt, die entstandenen Krystalle absaugt und mit Wasser auswäscht. Das so erhaltene Product wurde in noch feuchtem Zustande

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3457.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 183, 274.

in Glasröhren mit alkoholischem Ammoniak übergossen und die Röhren nach dem Zuschmelzen erhitzt. Bei 170° trat eine Einwirkung beider Körper auf einander ein. In den erkalteten Röhren zeigten sich, neben den rothen Nadeln des Dinitronaphtolammoniaks, citronengelbe eines neuen Körpers. Nach 6—7stündigem Erhitzen auf 190—200° waren die rothen Nadeln fast ganz verschwunden. Die Röhren wurden geöffnet und die Krystalle auf dem Saugfilter gesammelt. Durch Auswaschen mit kochendem Wasser konnte das Dinitronaphtolsalz rasch entfernt werden, auf dem Filter blieb ein Haufwerk schimmernder, citronengelber Nadeln, welche nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 239° besassen.

Für das Dinitronaphtylamin geben die Entdecker den Schmelzpunkt 235° an. Es wurde daher zum Vergleich dieser Körper durch Nitriren von Acetnaphtalid bereitet. Die erhaltene Acetverbindung schmolz ohne Weiteres bei 247°, das daraus durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 160° abgeschiedene Dinitronaphtylamin bei 236°. Umkrystallisiren aus Eisessig erhöhte den Schmelzpunkt auf 238—239°. Im Aussehen, sowie in seinem ganzen Verhalten war dieser Körper identisch mit dem aus Binitronaphtol bereiteten.

Aus der Acetverbindung spaltet wässeriges Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur die Acetamidogruppe ab, es scheidet sich das Kaliumsalz des Dinitronaphtols krystallinisch aus der rothen Lösung aus.

Der Ersatz von Hydroxyl durch Amid hat in der Naphtalinreihe nichts Ueberraschendes; die beschriebene Reaction besitzt blos das Interesse einer bequemen Darstellungsmethode.

Das Dinitronaphtylamin wird seinerseits wieder von alkoholischem Ammoniak angegriffen, wenn man das Gemisch beider Körper auf eine über 200° liegende Temperatur erhitzt. Bei 6—8stündigem Erhitzen auf 220° verschwindet das Dinitronaphtylamin und verwandelt sich unter gleichzeitiger Bildung von Stickstoff in einen, in wässerigem Ammoniak löslichen, gelben Körper, dessen Reactionen solche sind, wie man sie von einem Nitroamidonaphtol erwarten konnte. Da dieser Körper für mich nur ein untergeordnetes Interesse besass, so wurde eine eingehendere Untersuchung desselben unterlassen.

Organisches Laboratorium der techn. Hochschule zu Berlin,
den 13. Juli 1886.

429. R. J. Friswell und A. G. Green: Ueber die Constitution des Diazobenzolanilids (Diazoamidobenzols).

(Eingegangen am 2. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer im letzten Jahre in dem Journal of the Chemical Society (transactions 1885, 917) veröffentlichten Abhandlung haben wir versucht zu zeigen, dass die Umwandlung des Diazobenzolanilids in das isomere Amidoazobenzol, welche man gewöhnlich der Wirkung des salzsauren Anilins zuschreibt, in der That lediglich durch die anwesende Säure bewirkt wird, welche eine Spaltung des Moleküls in Diazobenzol und Anilin hervorruft; diese beiden Substanzen treten alsdann unter den veränderten Umständen unter Bildung von Amidoazobenzol zusammen. Bei der weiteren Verfolgung dieser Untersuchung schien es von Wichtigkeit, einen Versuch zu machen, um die zweifelhafte Constitution des Diazobenzolanilids und analoger Körper festzustellen, und wir sind jetzt im Stande, einige wichtige Daten über diesen Gegenstand mitzutheilen.

In der bereits erwähnten Abhandlung haben wir die Ansicht von Hrn. Prof. V. Meyer über diese Frage, wie er sie in seiner Note zu einer Abhandlung von A. Sarauw[1]) dargelegt hat, etwas unrichtig angegeben, und wir benutzen diese Gelegenheit, um den Irrthum richtig zu stellen. Obgleich er zugiebt, dass die symmetrische Formel $C_6H_5-N-N-C_6H_5$ (NH) alle bisher bekannten Thatsachen erklärt, so hält er sie doch nicht für wahrscheinlich und meint, dass die unsymmetrische Formel $C_6H_5-N_2-NHC_6H_5$ mit den Thatsachen ebensogut in Einklang steht, wenn man eine Wanderung des Wasserstoffatoms (was seiner Ansicht nach durch successive Addition und Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure hervorgebracht wird) annimmt. Im Widerspruch mit unseren Erwartungen haben unsere Versuche gezeigt, dass die symmetrische Formel unhaltbar ist, denn durch Ersetzung des Wasserstoffatoms der NH-Gruppe[2]) durch ein Alkoholradical (diese

[1]) Diese Berichte XIV, 2447.

[2]) Einen ähnlichen Beweis suchte Sarauw (Diese Berichte XIV, 2443) zu führen durch Ersetzung des Wasserstoffatoms durch die Carboxylgruppe mittelst Phosgen; aber obgleich seine Schlüsse ganz mit den unsrigen übereinstimmen, so sind die erzielten Resultate doch sehr wenig zufriedenstellende und unabgeschlossene, da er keine Maassregeln traf, um die bei der Reaction gebildete Chlorwasserstoffsäure zu entfernen, welche in Folge dessen auf das Diazobenzolanilid einwirken musste unter Bildung von Diazobenzol, Anilin, Amidoazobenzol, theerigen Producten u. s. w.

Substitution tritt sehr leicht ein) erhält man Körper von der Zusammensetzung $C_6H_5---N_2---NR---C_6H_5$, welche alle Eigenschaften der ursprünglichen Diazoamidosubstanz besitzen, und die bei der Zersetzung durch überschüssige Säure ein Diazobenzolsalz und ein alkylirtes Anilin, C_6H_5NHR, liefern.

Es bleibt daher nur noch die Entscheidung zwischen den beiden folgenden Formeln übrig:

A) $C_6H_5---N---NH---C_6H_5$
$\vdots\vdots$
N

B) $C_6H_5---N=N---NH---C_6H_5$.

Man kann mit Bestimmtheit voraussetzen, dass in einem Körper von der Constitution A das ausserhalb der Kette befindliche Stickstoffatom bei der Reduction leicht als Ammoniak abgespalten werden müsste unter Bildung von Hydrazobenzol, $C_6H_5.NH---NH---C_6H_5$; nun wird aber Diazobenzolanilid im Gegentheil durch alkalische Reductionsmittel kaum angegriffen; selbst wenn man zu seiner alkoholischen Lösung einen grossen Ueberschuss von metallischem Natrium zusetzt, bleibt der grösste Theil unverändert, nur eine Spur von Ammoniak wird entwickelt und Hydrazobenzol konnte nicht aufgefunden werden. Diese Thatsachen lassen nur geringen Zweifel, dass dem Diazobenzolanilid die gewöhnlich als richtig angenommene Constitutionsformel $C_6H_5---N=N---NH---C_6H_5$ zukommt.

Diazobenzolmethylanilid
(Methyldiazoamidobenzol),
$C_6H_5---N=N---N(CH_3)C_6H_5$.

30 g Natrium werden in 300 ccm absoluten Alkohols gelöst und dieser Flüssigkeit eine heisse Lösung von 200 g Diazobenzolanilid in 500 ccm absoluten Alkohols zugesetzt. Wenn die Mischung fast erkaltet ist, fügt man ihr 170 g Methyljodid zu; sofort beginnt eine heftige Reaction, welche man durch ein- bis zweistündiges Erhitzen zu Ende führt. Die Hälfte des Alkohols wird abdestillirt und das Reactionsproduct durch Zusatz von Wasser zu dem Rückstande als ein schweres Oel (200 g) gefällt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium bildet es eine tiefgelbe, ölige Flüssigkeit, welche nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, und da sie nicht mit Wasserdampf flüchtig ist und beim Erhitzen explosionsartige Zersetzung erleidet, auch keine weitere Reinigung zuliess. Durch überschüssige, kalte Salzsäure wird der Körper in Methylanilin und Diazobenzol zerlegt, welch' letzteres sich leicht in der Lösung auffinden lässt und beim Erhitzen der Mischung als Phenol auftritt. 100 g des Methylderi-

vates wurden zu 200 ccm heisser Salzsäure in Portionen zugesetzt; nachdem die heftige Reaction vorüber war, wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und mit überschüssiger Natronlauge destillirt.

Das rohe Methylanilin (40 g) wurde aus dem Destillat abgeschieden und mit alkoholischem Schwefelkohlenstoff und etwas Kalihydrat digerirt zur Entfernung von beigemengten Spuren von Anilin. Es siedete dann constant bei 192—193° uncorr. Sein Platinchloriddoppelsalz gab bei der Analyse:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $(C_6H_5NHCH_3, HCl)_2PtCl_4$
Pt	31.11	31.19	31.32	31.52 pCt.

Das Acetylderivat, welches beim Erhitzen der Base mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid erhalten wird, krystallisirt in schönen, langen, weissen, in Wasser leicht löslichen Nadeln von dem constanten Schmelzpunkt 101° uncorr.

Der alkalische Rückstand, von welchem das Methylanilin abdestillirt war, enthält Phenol, welches durch Ansäuern und darauf folgende Destillation isolirt wurde.

Es wurde identificirt durch Ueberführung in Tribromphenol, $C_6H_2Br_3OH$, welches feine, weisse Nadeln von dem richtigen Schmelzpunkt 96° uncorr. bildete.

Das Diazobenzolmethylanilid wird also durch Säuren gemäss folgender Gleichung zersetzt:

$$C_6H_5\text{---}N{=}N\text{---}N(CH_3)C_6H_5 + HCl = C_6H_5\text{---}N{=}N\text{---}Cl + C_6H_5\text{---}NH\text{---}CH_3.$$

Diazobenzolbenzylanilid (Benzyldiazoamidobenzol), $C_6H_5\text{---}N{=}N\text{---}N(C_7H_7)C_6H_5$.

30 g Natrium wurden wie vorher in 300 ccm absoluten Alkohols gelöst, eine heisse Lösung von 200 g Diazobenzolanilid in 500 ccm Alkohol zugesetzt und diese Mischung alsdann ein bis zwei Stunden lang mit 140 g Benzylchlorid erhitzt.

Das Reactionsproduct wird beim Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung als ein Oel niedergeschlagen, welches beim Erkalten fest wird; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wird es fast rein erhalten (200 g). Beim Krystallisiren aus einer Mischung von Alkohol und Aceton erhält man es in schönen, gelben Nadeln, welche den constanten Schmelzp. 81° uncorr. zeigen; es ist sehr leicht löslich in Aceton, mässig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; beim Erhitzen erleidet es explosionsartige Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{17}N_3$
N	14.87	14.63 pCt.

Durch gelindes Erwärmen mit überschüssiger Salzsäure wird es in Benzylanilin und Diazobenzol gespalten; das letztere tritt bei Anwendung von heisser Salzsäure als Phenol auf. 50 g des Benzylderivates wurden zu 200 ccm von fast bis zum Sieden erhitzter Salzsäure langsam zugesetzt; nach dem Erkalten wurde das ausgeschiedene chlorwasserstoffsaure Benzylanilin von der sauren Flüssigkeit, welche das Phenol enthält, abfiltrirt. Das Phenol wurde gewonnen durch Verdünnen und Destillation der Flüssigkeit und wurde wie vorher identificirt durch Ueberführung in Tribromphenol, welches bei 96° uncorr. schmolz.

Das rohe salzsaure Benzylanilin wurde basisch gemacht und abdestillirt (Ausbeute 20 g). Die Base bildet eine gelbliche, krystallinische Masse, welche bei 33° uncorr. schmilzt und über 360° siedet. Das Hydrochlorat krystallisirt in weissen Platten, wird durch Wasser zersetzt und schmilzt bei 203° uncorr.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5)(C_7H_7)NH, HCl$
N	6.0	6.38 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet feine, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168° uncorr., die ziemlich leicht in Wasser löslich sind.

	Gefunden	Ber. für $[(C_6H_5)(C_7H_7)NH, HCl]_2PtCl_4$
Pt	25.14	25.23 pCt.

Diazobenzolbenzylanilid wird also durch überschüssige Säure gemäss folgender Gleichung zersetzt:

$$C_6H_5\cdots N{=}N\cdots N(C_7H_7)C_6H_5 + HCl = C_6H_5\cdots N{=}N\cdots Cl + C_6H_5\cdots NH(C_7H_7).$$

Wir beabsichtigen verschiedene andere substituirte Abkömmlinge des Diazobenzolanilids darzustellen und diese Untersuchung auch auf die Entscheidung über die Constitution des Diazobenzol-*p*-toluids und des *p*-Diazotoluolanilids, $C_6H_5\cdots N_3H\cdots C_7H_7$, (welche gegenwärtig für identisch gehalten werden), sowie über die des Tetrazodiphenyldianilids

$$\begin{matrix} C_6H_4\cdots N_3H\cdots C_6H_5 \\ | \\ C_6H_4\cdots N_3H\cdots C_6H_5 \end{matrix}$$

und des Bi-diazobenzolbenzidids, auszudehnen. Wir möchten das genannte Arbeitsgebiet nach dieser Richtung hin für einige Zeit als reservirt betrachtet wissen.

Zum Schluss sprechen wir Hrn. Prof. Meldola unsern Dank aus, da wir einem Gespräch mit demselben die erste Idee zu der dargelegten Untersuchung verdanken.

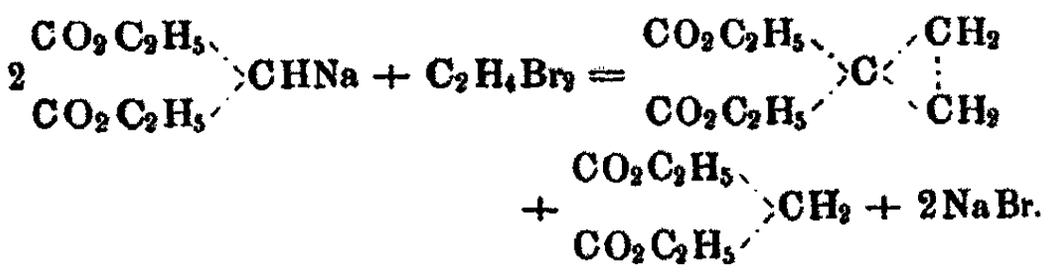
Atlas Works, Hackney Wick, London, 29. Juni 1886.

430. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Tetramethylendicarbonsäure (1, 2).

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

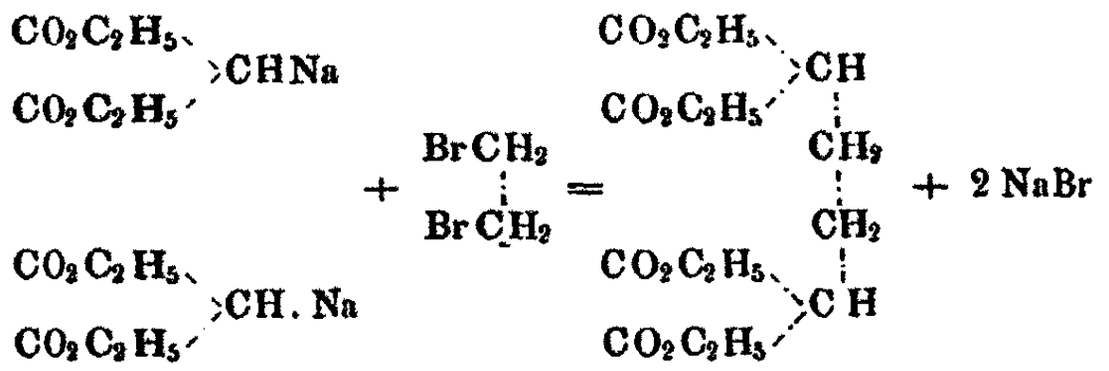
(Eingegangen am 14. Juli.)

Lässt man Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther einwirken, so bildet sich als Hauptproduct der Reaction der Aether der Trimethylendicarbonsäure [1]) (1, 1) nach der Gleichung:



Neben diesem Aether bildet sich bei dieser Synthese stets eine kleine Quantität eines hochsiedenden Oeles, welches in der Retorte nach dem Abdestilliren des Trimethylendicarbonsäureäthers zurückbleibt und durch Fractioniren im Vacuum gereinigt werden kann. Die weitere Untersuchung dieses Oeles hat nun gezeigt, dass dasselbe als ein Butan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäther aufzufassen ist.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



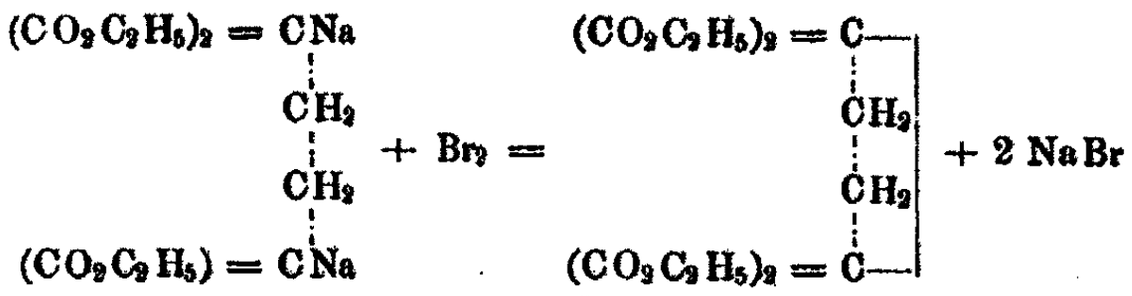
Butan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäther.

Dieser Körper entspricht in seinem ganzen Verhalten dem früher beschriebenen Pentan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäther [2]). Mit Natriumäthylat behandelt liefert er eine Dinatriumverbindung, welche durch die Einwirkung von Brom leicht und quantitativ in den Aether der Tetramethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) übergeführt werden kann.

---

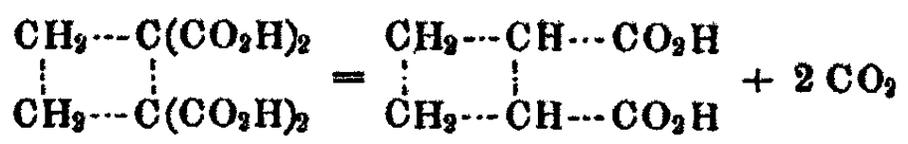
[1]) Diese Berichte XVII, 54, 323; XVIII, 1734; XIX, 1049. Vergl. Fittig und Roeder, Annalen 227, 13.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3246.



Tetramethylentetracarbonsäureäther (1, 1, 2, 2).

Verseift man diesen Aether, so erhält man die freie Tetramethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2), welche beim Erhitzen auf 180° 2 Moleküle Kohlensäure abgiebt unter Bildung der Tetramethylendicarbonsäure (1, 2):



Da diese Säure für die Theorie der Tetramethylenverbindungen von einigem Interesse zu sein versprach, habe ich dieselbe etwas näher untersucht und theile im Folgenden die erhaltenen Resultate mit.

Butan-ω_2-ω_2-tetracarbonsäureäther.

Zur Isolirung dieses Aethers wird das durch Extrahiren mit Aether erhaltene Rohproduct der Einwirkung von Aethylenbromid auf Natriummalonsäureäther so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch Oeltropfen übergehen, und der Rückstand dreimal mit Aether extrahirt.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers erhält man den rohen Butantetracarbonsäureäther als dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches durch Fractioniren im Vacuum gereinigt wird. Schon bei der ersten Destillation (bei 225 mm) geht der grösste Theil zwischen 250—290° über, und bei oft wiederholtem Fractioniren erhält man schliesslich ein farbloses Oel, welches constant bei 275—280° übergeht und folgende Zahlen bei der Analyse giebt:

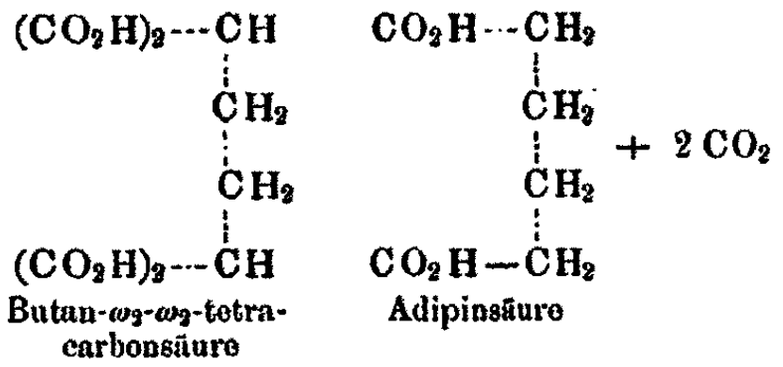
	Ber. für $C_{16}H_{26}O_8$	Gefunden
C	55.49	55.22 pCt.
H	7.51	7.66 »

Der Butantetracarbonsäureäther ist eine sehr dicke, farblose, schwach riechende Flüssigkeit, welche bei 0° noch nicht erstarrt.

Die Ausbeute dieses Aethers nach dieser Methode lässt viel zu wünschen übrig. Aus 300 g Malonsäureäther habe ich im günstigsten Falle höchstens 10 g reiner Substanz erhalten können. Butantetracarbonsäureäther siedet unter

100 mm Druck bei 248—252°
225 » » » 275—280°.

Um zu beweisen, dass dieser Aether die ihm in der Einleitung zugeschriebene Constitution wirklich besitzt, wurde derselbe durch Verseifung in die freie Butan-ω_3-ω_3-tetracarbonsäure übergeführt. Aus dieser Säure entsteht dann durch Abspaltung von Kohlensäure Adipinsäure:



Butan-ω_3-ω_3-tetracarbonsäure — Adipinsäure

Kocht man den reinen Aether mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali, so tritt leicht Verseifung ein unter schwacher Braunfärbung der Masse.

Um die freie Säure zu isoliren, wird das Product mit Wasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt bis aller Alkohol verjagt ist. Die alkalische Lösung wird dann mit Essigsäure neutralisirt, und mit einem Ueberschuss von essigsaurem Blei versetzt, wobei das Bleisalz der Butan-ω_3-ω_2-tetracarbonsäure als dicker, weisser Niederschlag gefällt wird.

Zur Gewinnung der freien Säure suspendirt man das Bleisalz in wenig Wasser, leitet bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff durch, filtrirt vom abgeschiedenen Schwefelblei, und dampft die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum ein. Auf diese Weise erhält man die Butantetracarbonsäure als fast farblosen, dicken, allmählich krystallinisch erstarrenden Syrup, welcher in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Eine Analyse des aus dem Ammoniumsalze durch Fällen mit Silbernitrat erhaltenen Silbersalzes gab die folgenden mit der Formel $(CO_2Ag)_2 \cdots CH \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots CH(CO_2Ag)_2$ annähernd übereinstimmenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ag	65.22	64.27 pCt.

Erhitzt man diese Säure einige Zeit auf 200°, so werden zwei Moleküle Kohlensäure abgespalten unter Bildung eines bräunlich ge-

färbten Oeles, welches nach dem Destilliren beim längeren Stehen krystallinisch erstarrt.

Zur Reinigung wurden die Krystalle von öligen Beimengungen durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit und dann in möglichst wenig Wasser gelöst. Läßt man diese Lösung über Schwefelsäure im Vacuum eindampfen, so erhält man farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 146—148°. Diese Säure war offenbar Adipinsäure. (Schmelzpunkt 149°.) Leider reichte die Menge zur Analyse nicht aus.

Tetramethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2).

Giebt man zu der ätherischen Lösung des Butantetracarbonsäureäthers (1 Mol.) eine ätherische Lösung von Natriumäthylat (2 Mol.) hinzu, so scheidet sich in kurzer Zeit die Dinatriumverbindung des Aethers in farblosen Flocken aus, welche nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether die folgenden Zahlen bei der Analyse lieferten:

	Ber. für $C_{16}H_{24}Na_2O_8$	Gefunden
Na	11.79	11.35 pCt.

Diese Dinatriumverbindung ist ziemlich beständig und löst sich im Wasser klar auf, giebt man aber einen Tropfen Salzsäure hinzu, so wird dieselbe augenblicklich zersetzt unter Ausscheidung eines Oeles. Diese Dinatriumverbindung wird nun, wie in der Einleitung erwähnt wurde, durch Behandlung mit Brom in den Aether der Tetramethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) umgewandelt. Der Versuch wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Zu einer Lösung von 21 g Butantetracarbonsäureäther in etwa 100 g reinem Aether wurde eine mit Aether versetzte Lösung von 3 g Natrium in möglichst wenig Alkohol zugesetzt und das Ganze bis zur vollständigen Ausscheidung der Natriumverbindung etwa 5 Minuten stehen gelassen.

Zur Zersetzung dieser Natriumverbindung wurden dann unter Umrührung und Abkühlung 10 g Brom tropfenweise zugegeben.

Die Farbe des Broms verschwindet zuerst augenblicklich unter bedeutender Erwärmung, die letzten Tropfen des Broms müssen der Flüssigkeit eine andauernde schwach gelbe Färbung ertheilen.

Nach etwa einer Stunde giebt man Wasser hinzu, hebt die ätherische Lösung ab und verdunstet, wobei der rohe Tetramethylentetracarbonsäureäther als farbloser Syrup zurückbleibt.

Zur Gewinnung der freien Säure kocht man den Aether mit einer Lösung von 16 g Kali in wenig Alkohol etwa 8 Stunden am Rück-

flusskühler, verjagt dann den Alkohol auf dem Wasserbade und neutralisirt mit Essigsäure. Auf Zusatz von essigsaurem Blei fällt dann das Bleisalz als dicker, weisser Niederschlag aus. Dieses Salz wird durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser von löslichen Salzen befreit und dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Verdunstet man die von Schwefelblei abfiltrirte Lösung über Schwefelsäure im Vacuum, so hinterbleibt die freie Tetramethylentetracarbonsäure als farbloser Syrup, welcher in kurzer Zeit fast vollständig erstarrt.

Zur Reinigung wurden die Krystalle auf dem Thonteller mit wenig Benzol ausgewaschen und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $CH_2(CO_2H)_2-CH_2(CO_2H)_2$	Gefunden
C	41.38	41.01 pCt.
H	3.45	3.75 »

Die Tetramethylentetracarbonsäure (1, 1, 2, 2) bildet eine farblose, krystallinische Masse, welche unter lebhafter Kohlensäureentwicklung bei 145—150° schmilzt. Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer.

Tetramethylendicarbonsäure (1, 2).

Die Tetramethylentetracarbonsäure zerfällt, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, quantitativ in 2 Moleküle Kohlensäure und die Tetramethylendicarbonsäure (1, 2), wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde. Da aber beim Erhitzen im trocknen Zustande dunkle Färbung der Masse leicht eintritt, so wurde die Zersetzung der Tetracarbonsäure in wässriger Lösung vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde die mässig concentrirte, wässrige Lösung der Tetracarbonsäure in zugeschmolzener Röhre 2 Tage lang auf 180—200° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhre zeigte sich ein bedeutender Druck. Zur Gewinnung der neuen Säure wurde der fast farblose Röhreninhalt filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei eine schwach bräunlich gefärbte, syrupartige Masse zurückblieb, welche aber nach tagelangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum keine Neigung zum Krystallisiren zeigte.

Sie wurde daher durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure ätherificirt und der so erhaltene Aether zuerst im Vacuum und dann bei gewöhnlichem Druck fractionirt. Auf diese Weise erhielt man

etwa 5 g eines farblosen, bei 238—242° siedenden Oeles, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

Ber. für $\begin{matrix} CH_2\cdots CH\cdots CO_2C_2H_5 \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_2\cdots CH\cdots CO_2C_2H_5 \end{matrix}$		Gefunden
C	60.00	59.83 pCt.
H	8.00	8.38 »

Der Tetramethylendicarbonsäureäther (1, 2) ist eine schwach riechende, farblose Flüssigkeit, welche bei 238—242° siedet, also beträchtlich höher als der Tetramethylendicarbonsäureäther (1,1) (Sdp. 223°). Zur Gewinnung der freien Säure wurde der Aether mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, dann behufs Entfernung des Alkohols zur Trockne eingedampft und die zurückgebliebene Salzmasse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit ganz reinem Aether extrahirt. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verdunsten des Aethers erhält man eine farblose, krystallinische Masse, welche nahezu reine Tetramethylendicarbonsäure ist. Um die ganz reine Säure zu gewinnen, löst man die Masse in wenig Wasser und lässt die Flüssigkeit zum Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum stehen. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose, federähnliche Krystalle aus, welche nach dem Trocknen bei 120° folgende Zahlen bei der Analyse lieferten:

Ber. für $\begin{matrix} CH_2\cdots CH\cdots CO_2H \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ CH_2\cdots CH-CO_2H \end{matrix}$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	50.00	49.62	49.65 pCt.
H	5.56	5.70	5.99 »

Die Tetramethylendicarbonsäure (1, 2) schmilzt bei 130°. Sie ist in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich, schwerer dagegen in Ligroïn und Benzol. Sie ist isomer mit der Tetramethylendicarbonsäure (1, 1) (Schmp. 154—156°), ferner mit der Aethylfurmarsäure, der Diacrylsäure, der Tetrylendicarbonsäure, der Allylmalonsäure u. s. w.

Die Salze dieser Säure sind sehr gut charakterisirt. Das Silbersalz erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zu der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes als schweren, weissen Niederschlag.

Analyse:

Ber. für $C_6H_6O_4Ag_2$		Gefunden
Ag	60.33	59.77 pCt.

Besonders schön und charakteristisch ist das Baryumsalz. Giebt man zu der mässig concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes Chlorbaryum hinzu, so bleibt die Flüssigkeit klar. Kocht man aber jetzt, so scheidet sich das Baryumsalz in prachtvoll ausgebildeten, sechs-

seitigen, durchsichtigen Tafeln aus. Dieses Salz ist in kaltem sowohl wie in heissem Wasser schwer löslich.

Oxydirt man die Tetramethylendicarbonsäure (1, 2) in alkalischer Lösung mit Permanganat, so entsteht Oxalsäure.

Anhydrid der Tetramethylendicarbonsäure (1, 2).

Um den Beweis zu liefern, dass die Carboxylgruppen der Tetramethylendicarbonsäure (1, 2) an benachbarten Kohlenstoffatomen sitzen, wurde zunächst versucht, das Anhydrid dieser Säure darzustellen.

Erhitzt man die reine Säure in einem Reagenzglase auf 300°, so tritt eine regelmässige Wasserabspaltung ein, welche nach halbstündigem Erhitzen beendet ist.

Das bräunlich gefärbte Product, welches beim Erkalten vollständig erstarrt, wurde behufs Reinigung aus einer kleinen Retorte destillirt, wobei ein farbloses Oel überging, welches in der Vorlage sofort krystallisirte. Zur Entfernung von Spuren von unveränderter Säure wurden die Krystalle mit kleinen Quantitäten von Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. So gereinigt schmolz dieses Anhydrid bei 76—78°.

Analyse:

Ber. für $CH_2\cdots CH\cdots CO\diagdown$ $\vdots\quad\vdots\quad\quad O$ $CH_2\cdots CH\cdots CO\diagup$		Gefunden
C	57.14	57.23 pCt.
H	4.76	5.09 »

Das Tetramethylendicarbonsäureanhydrid (1,2) ist schwer löslich in Aether und Benzol, leicht dagegen in Alkohol. Von Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam zersetzt, rascher aber beim Kochen.

Erhitzt man dieses Anhydrid mit Resorcin einige Zeit auf 250°, so erhält man eine röthlich gefärbte Schmelze, welche in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt die Fluoresceïnreaction in prachtvollster Weise zeigt.

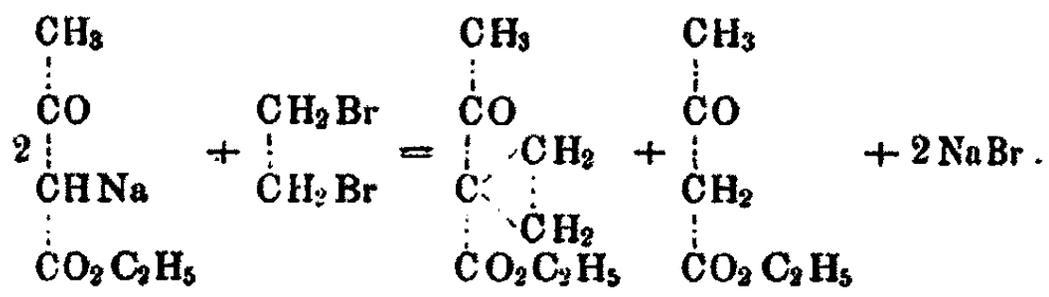
Die Tetramethylendicarbonsäure und ihr Anhydrid sind deswegen von Interesse, weil sie diejenigen Derivate des Tetramethylens sind, welche der Phtalsäure und dem Phtalsäureanhydrid des Benzols entsprechen.

431. W. H. Perkin (jun.) und M. Obrembsky: Ueber den α_1-α_2-Diacetyladipinsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

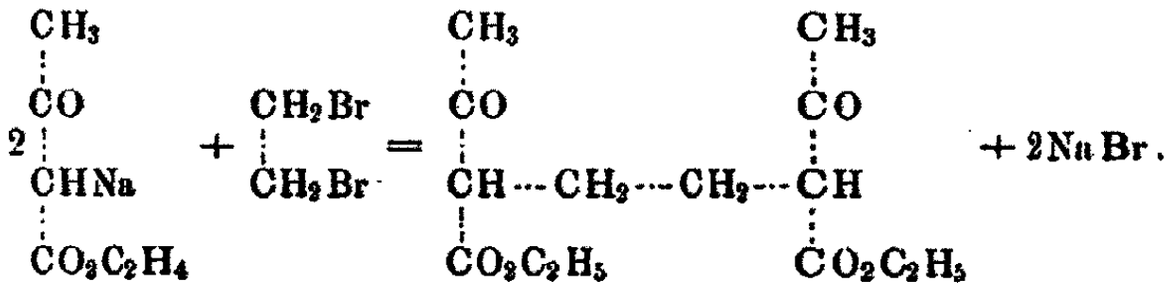
(Eingegangen am 14. Juli.)

Lässt man Aethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken, so entsteht, wie der Eine[1]) von uns schon gezeigt hat, als Hauptproduct der Reaction der Aether der Acetyltrimethylencarbonsäure (1, 1) nach der Gleichung:



Bei dieser Reaction entstehen aber ausser diesem bei 194° siedenden Aether immer beträchtliche Quantitäten von hochsiedenden Oelen, welche früher nur flüchtig untersucht werden konnten.

Da aber das weitere Studium dieser Reaction von Interesse zu sein schien, haben wir die Untersuchung dieser Oele wieder aufgenommen und gefunden, dass dieselben der Hauptsache nach aus einem Körper bestehen, welcher das Product der Einwirkung von 1 Molekül Aethylenbromid auf 2 Moleküle Natracetessigäther ist:



Dieser Aether — welchen wir mit dem Namen α_1-α_2-Diacetyladipinsäureäther bezeichnen möchten — ist in seinen Eigenschaften dem Diacetbernsteinsäureäther sehr ähnlich. Mit Phenylhydrazin z. B. giebt er Verbindungen, welche den von Knorr[2]) beschriebenen, aus dem Diacetbernsteinsäureäther durch die Einwirkung von Phenylhydrazin erhaltenen Diphenylizindiacetbernsteinsäureäther und Di-Methyloxychinizin genau entsprechen.

Auch gegen wasserentziehende Mittel zeigen die beiden Aether ein ganz ähnliches Verhalten. Während der Diacetbernsteinsäureäther

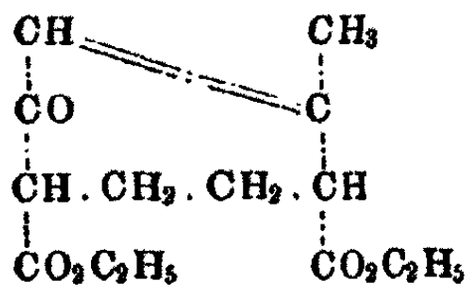
[1]) Journ. Chem. Soc. 47, 829; Diese Berichte XVI, 2136.

[2]) Knorr, Diese Berichte XVII, 2058.

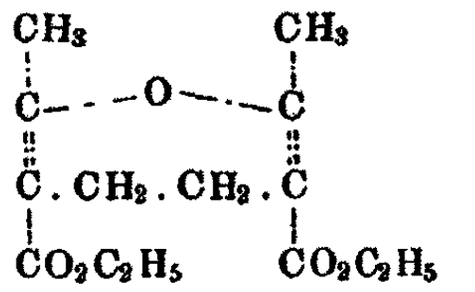
beim blossen Stehen mit concentrirter Schwefelsäure unter Verlust von Wasser quantitativ in den Aether der Carbopyrotritarsäure[1]) übergeführt wird, giebt der Diacetyladipinsäureäther bei gleicher Behandlung einen Aether von der Formel $C_{14}H_{20}O_5$, welcher mit dem Carbopyrotritarsäureäther manche Aehnlichkeit besitzt.

Was nun die Constitution dieses Körpers $C_{14}H_{20}O_5$ anbetrifft, so sind, wie bei dem Carbopyrotritarsäureäther, offenbar zwei Formeln möglich:

I.



II.



Im ersten Fall findet, wie Fittig[2]) bei der Bildung des Carbopyrotritarsäureäthers annimmt, eine mesityloxydähnliche Condensation statt, nach der zweiten Formel ist der Körper als ein inneres Anhydrid aufzufassen und besitzt eine der von Knorr[3]) für die Carbopyrotritarsäure aufgestellten ähnliche Constitution. Die weitere Untersuchung dieses Aethers hat nun die erste Formel wahrscheinlich gemacht. Behandelt man ihn mit Fünfachchlorphosphor, so wird der Ketonsauerstoff durch Chlor ersetzt und es entsteht ein Körper von der Formel $C_{14}H_{20}Cl_2O_4$. Bei der Annahme der II. Formel ist die Entstehung eines solchen Chlorderivates schwer zu verstehen, obschon hervorgehoben werden muss, dass die Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf solche innere Anhydride, wie Formel II, wenig studirt worden ist. Eine weitere Stütze für die Annahme der Formel I ist die Thatsache, dass sowohl der Aether $C_{14}H_{20}O_5$ wie die durch Verseifen desselben erhaltene Säure $C_{10}H_{12}O_5$ sich mit Phenylhydrazin vereinigen.

Eine eingehende Discussion dieser Frage wollen wir bis auf eine ausführliche Publication, welche im Journ. d. Chem. Soc. folgen soll, verschieben und uns damit begnügen, an dieser Stelle die bisher erhaltenen Verbindungen des Diacetyladipinsäureäthers kurz zu beschreiben.

Diacetyladipinsäureäther.

Um diesen Aether darzustellen, wird das rohe Product der Einwirkung von Aethylenbromid (1 Molekül) auf Natracetessigäther (2 Mole-

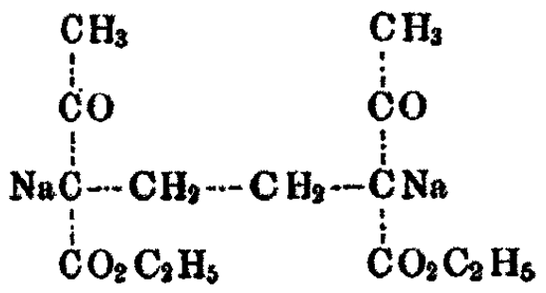
[1]) Knorr, Diese Berichte XVII, 2866.
[2]) Fittig, Diese Berichte XVIII, 3410.
[3]) Knorr, Diese Berichte XVII, 2864.

küle) so lange mit Wasserdampf destillirt, als noch Oeltropfen übergehen. Das Destillat enthält neben unverändertem Aethylenbromid und Acetessigäther den Acetyltrimethylencarbonsäureäther, während der rohe Diacetyladipinsäureäther als bräunlich gefärbtes Oel zurückbleibt. Dieses Rohproduct kann nun durch Ueberführung in die Natriumverbindung leicht gereinigt werden. Giebt man zu der vollständig trocknen Lösung des Oeles (1 Molekül) in Aether Natriumalkoholat (2 Moleküle) hinzu, so fällt sofort eine dicke, gelblich gefärbte Natriumverbindung aus, welche durch Filtriren und Auswaschen mit alkoholhaltigem Aether von fremden Beimengungen leicht befreit werden kann. Trägt man jetzt diese Natriumverbindung in verdünnte Schwefelsäure ein, so wird ein fast farbloses Oel abgeschieden, welches nahezu reiner Diacetyladipinsäureäther ist. Durch Wiederholung dieser Operation wurde schliesslich ein farbloses Oel erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_6$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	58.74	58.92	58.00	58.22	58.55 pCt.
H	7.69	7.24	7.98	7.87	8.34 »

Diese vier Analysen wurden mit vier verschiedenen Präparaten ausgeführt.

Der Diacetyladipinsäureäther bildet ein dickes, schwach riechendes, farbloses Oel, welches bei 0° noch nicht erstarrt. Seine alkoholische Lösung giebt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine prachtvoll dunkelroth violette Färbung. Wie schon erwähnt, sind in ihm zwei Wasserstoffatome durch Natrium vertretbar unter Bildung einer Dinatriumverbindung von der Formel



Diese Dinatriumverbindung bildet eine schwach gelblich gefärbte, amorphe Masse, welche im trocknen Zustande ziemlich beständig ist.

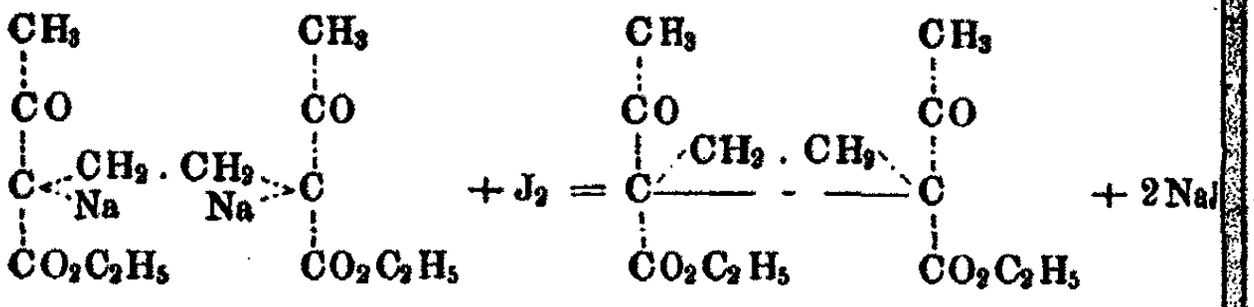
Analyse:

	Berechnet für $C_{14}H_{20}Na_2O_6$	Gefunden I.	II.
Na	13.94	13.37	13.23 pCt.

Die Ausbeute des Diacetyladipinsäureäthers nach der oben beschriebenen Methode beträgt etwa 20 pCt. des angewandten Acetessigäthers.

Diacetyltetramethylendicarbonsäure (1, 2; 1, 2).

Behandelt man die Dinatriumverbindung des Diacetyladipinsäureäthers mit Jod, so erhält man den Aether der Diacetyltetramethylendicarbonsäure nach folgender Gleichung:



Zur Darstellung dieses Aethers verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen: Reiner Diacetyladipinsäureäther wird in absolutem Aether gelöst und dann mit der berechneten Menge einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat versetzt. Sobald die Natriumverbindung vollständig ausgeschieden ist, giebt man langsam unter Abkühlung die berechnete Menge Jod hinzu. Zuerst verschwindet die Farbe sofort, später aber langsamer; gewöhnlich wird die ganze Menge Jod nicht verbraucht. Zur Isolirung des Productes giebt man Wasser hinzu, entfärbt mit schwefeliger Säure und trennt die ätherische Lösung von der wässerigen Mutterlauge. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb ein schwach gefärbtes Oel zurück, welches dann durch Kochen mit überschüssigem, alkoholischem Kali sofort in die Säure übergeführt wurde. Nach dem Verjagen des Alkohols wird das braungefärbte Product mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Das Filtrat, welches immer noch bräunlich gefärbt ist, wird dann mit Schwefelsäure angesäuert und bei etwa 40° tüchtig geschüttelt. Auf diese Weise ballen sich die harzigen Verunreinigungen zusammen, während die Säure in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltriren und Extrahiren mit Aether erhält man eine nur noch schwach gelblich gefärbte, ätherische Lösung, welche beim Verdunsten die Säure in harten Krusten abscheidet. Behufs Reinigung wurde die Säure in wenig heissem Wasser gelöst und filtrirt. Beim Erkalten schied sich die reine Säure in perlmutterglänzenden Schuppen ab, welche noch 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
für $C_{10}H_{12}O_6 + 2H_2O$		I.	II.
C	45.45	45.54	— pCt.
H	6.06	6.28	— »
H_2O	13.63	13.46	13.59 »

Dies wasserhaltigen Krystalle verlieren das Wasser, wenn auch sehr langsam, schon im Vacuum über Schwefelsäure, schnell aber bei 80°, wobei sie ihren Glanz einbüssen und matt werden. Die Analyse der aus Aether umkrystallisirten, wasserfreien Säure gab folgende Zahlen:

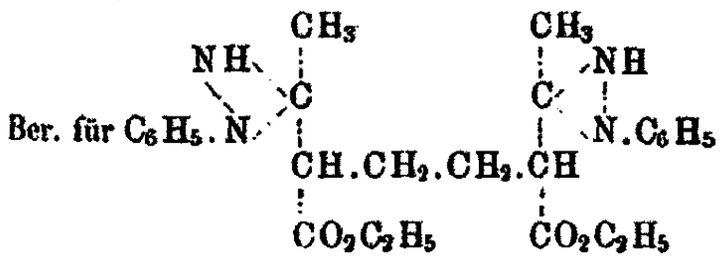
	Ber. für $C_{10}H_{12}O_6$	Gefunden
C	52.63	52.27 pCt.
H	5.26	5.58 »

Diese Diacetyltetramethylendicarbonsäure schmilzt bei 210° unter lebhafter Kohlensäureentwickelung und Bildung von einem hochsiedenden, unangenehm riechenden Oel, welches wegen Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Essigäther und heissem Wasser, sehr wenig in Benzol, Ligroïn, Chloroform und kaltem Wasser.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Diacetyladipinsäureäther.

Mischt man gleiche Theile Diacetyladipinsäureäther mit Phenylhydrazin und erwärmt auf dem Wasserbade, so erstarrt nach kurzer Zeit das Ganze zu einem gelben Krystallbrei. Zieht man dieses Rohproduct mehrmals mit Aether aus, so gehen die Verunreinigungen in Lösung, während ein farbloses Pulver zurückbleibt, welches ein Gemisch zweier Körper ist. Kocht man dieses Pulver mit Methylalkohol aus, so geht ein Theil davon in Lösung. Aus der heissen, methylalkoholischen Lösung krystallisirt beim Abkühlen der Diphenylizindiacetyladipinsäureäther aus. Dieser Körper schmilzt bei 145°; bei höherer Temperatur wird er wiederum fest, indem er unter Abspaltung von Alkohol in Aethylen-Di-Methyloxychinizin übergeht. Es ist in Säuren leicht, dagegen in Alkalien unlöslich; seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Analyse:

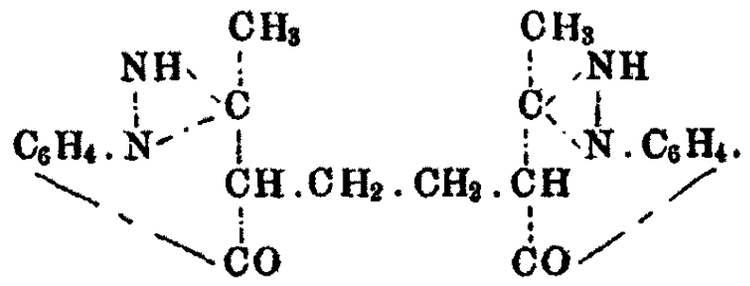


Ber. für $C_6H_5.N$		Gefunden
C	66.95	66.89 pCt.
H	7.30	7.50 »
N	12.02	12.06 »

Der in Methylalkohol unlösliche Rückstand wurde in wenig heissem Eisessig gelöst und dann bis zur schwachen Trübung mit Wasser versetzt. Beim Abkühlen schied sich die neue Verbindung in kleinen, farblosen Krystallen aus, welche bei 130° getrocknet bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_4O_2$	Gefunden
C	70.58	70.26 pCt.
H	5.88	6.16 »
N	14.97	15.06 »

Dieser Körper ist also Aethylen-Di-Methyloxychinizin von der Formel:



Es schmilzt noch nicht bei 250°, ist in fast allen neutralen Lösungsmitteln unlöslich, leicht aber in Alkalien und Säuren, besitzt also zugleich saure und basische Eigenschaften.

Eine eingehende Beschreibung dieser beiden Körper wollen wir bis auf die ausführliche Publication verschieben.

Einwirkung von Ammoniak auf Diacetyladipinsäureäther.

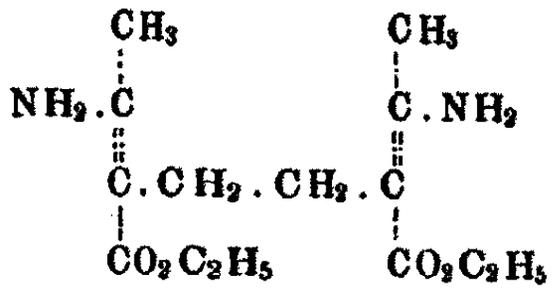
In seiner schönen Untersuchung über den Diacetbernsteinsäureäther hat Knorr[1]) gezeigt, dass derselbe mit der grössten Leichtigkeit durch Ammoniak in den Dimethylpyrroldicarbonsäureäther übergeführt werden kann. Es war also zu erwarten, dass der Diacetyladipinsäureäther unter gleichen Umständen ähnlich constituirte Derivate geben sollte. Allein der Versuch hat gezeigt, dass die Reaction in anderer Weise verläuft.

Behandelt man den rohen Diacetyladipinsäureäther mit sehr concentrirtem, alkoholischem Ammoniak, so löst er sich darin klar auf. Nach 24stündigem Stehen füllt sich die Flüssigkeit mit Krystallblättchen, welche nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Alkohol vollkommen farblos erhalten werden. Sie wurden einmal aus Benzol umkrystallisirt und mit dem folgenden Resultat analysirt:

	Berechnet für $C_{14}H_{24}N_2O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	59.15	59.20	59.09	—	pCt.
H	8.45	8.77	8.60	—	»
N	9.85	—	—	10.09	»

[1]) Knorr, Diese Berichte XVIII, 302.

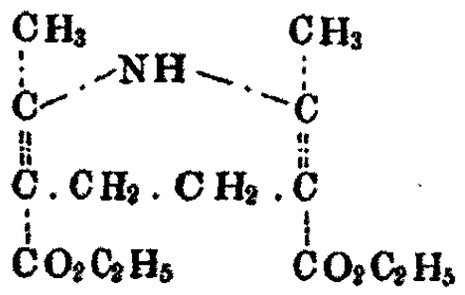
Dieser Körper besitzt wahrscheinlich die folgende Constitution:



und kann als Diamidodiäthylidenadipinsäureäther bezeichnet werden. Er schmilzt bei 177°. Versetzt man die salzsaure Lösung dieses Aethers mit Platinchlorid, so entsteht zunächst kein Niederschlag, beim langen Stehen scheidet sich aber Ammoniumplatinchlorid aus. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Diamidodiäthylidenadipinsäureäther beim Behandeln mit Säuren leicht wieder in Diacetyladipinsäureäther und Ammoniak zerlegt wird.

Erhitzt man die Diamidoverbindung auf 200°, so tritt eine regelmässige Ammoniakentwickelung ein unter Braunfärbung der Masse.

Ob bei dieser Reaction die erwünschte Imidverbindung



entsteht, konnte bis jetzt wegen Mangel an Material nicht festgestellt werden.

Verhalten des Diacetyladipinsäureäthers bei der Destillation.

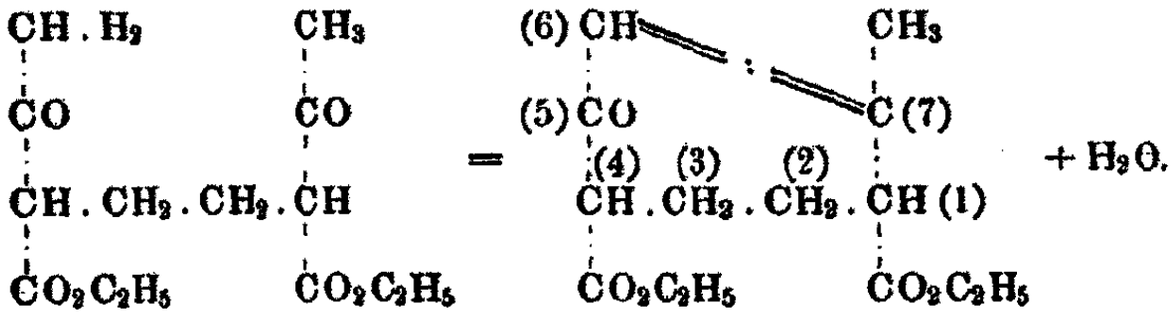
Destillirt man den rohen Diacetyladipinsäureäther in vacuo (225 mm), so tritt Abspaltung von Wasser ein und es geht ein gelbes Oel über, welches nach mehrmaligem Fractioniren als ein farbloses, bei 230 — 231° (225 mm) siedendes Oel leicht rein erhalten werden kann. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{20}O_5$ übereinstimmen.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}O_5$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	62.68	63.15	62.74	62.79	63.03	62.76	pCt.
H	7.47	7.96	7.66	7.97	7.74	7.60	»

Dieser Körper entsteht aus dem Diacetyladipinsäureäther durch Abspaltung von Wasser:

$$C_{14}H_{22}O_6 = C_{14}H_{20}O_5 + H_2O.$$

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, tritt die Wasserabspaltung wahrscheinlich nach folgendem Schema ein:



Dieser Aether wäre daher ein Heptamethylenderivat, d. h. ein 7-Methyl-5-keto-6:7-dehydroheptamethylen-1.4-dicarbonsäureäther [1]).

Dieser Aether bildet ein farbloses, unangenehm riechendes Oel, welches beim Stehen an der Luft sich nach und nach bräunlich färbt. Die alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Mit Natriumäthylat in ätherischer Lösung giebt er eine sehr unbeständige Natriumverbindung. Löst man den reinen Diacetyladipinsäureäther in concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ebenfalls der oben beschriebene Aether und zwar sofort in reinem Zustande. Analyse V wurde mit einem nach dieser Methode dargestellten Präparat ausgeführt.

Verseifung des Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäthers.

Erwärmt man diesen Aether mit alkoholischem Kali, so tritt unter schwacher Braunfärbung und Ausscheidung von kohlensaurem Kali Verseifung ein. Giebt man nach einiger Zeit Wasser hinzu, so scheidet sich eine beträchtliche Quantität eines bräunlich gefärbten Oeles ab, welches von der Lösung des Kalisalzes durch Aether entfernt werden kann. Säuert man die wässerige Flüssigkeit mit Schwefelsäure an und extrahirt mit Aether, so erhält man eine kleine Menge eine bräunlich gefärbten Oeles, welches beim Stehen über Schwefelsäure im Vacuum nicht erstarrt. Zur weiteren Reinigung wurde dieses Product mit Wasser gekocht, in welchem der grösste Theil sich löste unter Zurücklassung eines harzigen Körpers, welcher durch Filtriren entfernt werden konnte.

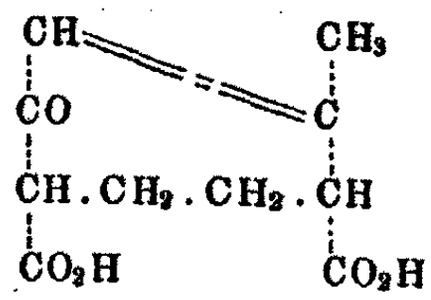
Das jetzt fast farblose Filtrat wurde nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten des Aethers blieb ein schwach gefärbtes Oel zurück, welches nach einiger Zeit fast vollständig erstarrte. Die Masse wurde dann durch Ausbreiten auf der Thonplatte von öligen Beimengungen befreit und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt.

---

[1]) In Bezug auf die Nomenclatur verweisen wir auf eine bald zu erscheinende Abhandlung von Prof. Adolf von Baeyer.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_5$	Gefunden I.	II.
C	56.60	56.71	56.94 pCt.
H	5.67	6.04	5.39 »

Diese Säure ist also Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäure:



Sie krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Tafeln, die bei 189° schmelzen. Beim Erhitzen auf 250° tritt Kohlensäureabspaltung ein und es entsteht eine neue Säure, welche leider wegen Mangel an Material nicht untersucht werden konnte. Giebt man zu der warmen, wässerigen Lösung der Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäure essigsaures Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber, flockiger Niederschlag aus, welches nach dem Abfiltriren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure bei einer Stickstoffbestimmung folgende Zahlen gab:

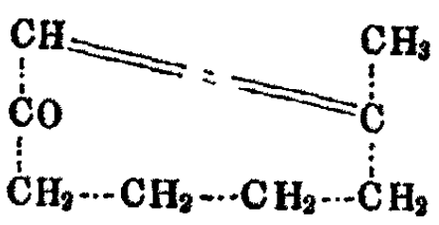
	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_4$	Gefunden
N	9.27	9.80 pCt.

Der Körper, welcher bei 192° schmilzt, ist also Phenylizinmethylketodehydroheptamethylendicarbonsäure und seine Entstehung ist eine weitere Stütze für die Annahme einer Ketongruppe in der oben beschriebenen Säure.

Zunächst wurde das bei der Verseifung des Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäthers entstandene neutrale Oel untersucht. Bei der Destillation ging fast alles zwischen 160—210° über und nach mehrmaligem Fractioniren bekam man schliesslich ein farbloses Oel, welches constant bei 188—190° überging und folgende Zahlen bei der Analyse gab:

	Ber. für $C_8H_{12}O$	Gefunden I.	II.
C	77.42	77.22	76.91 pCt.
H	9.68	9.90	9.72 »

Dieser Körper ist unzweifelhaft das freie Methylketodehydroheptamethylen:



Es bildet ein farbloses, stark nach Campher riechendes Oel, welches mit Phenylhydrazin leicht reagirt unter Bildung öliger Producte, welche nicht näher untersucht worden sind.

Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf den Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäther.

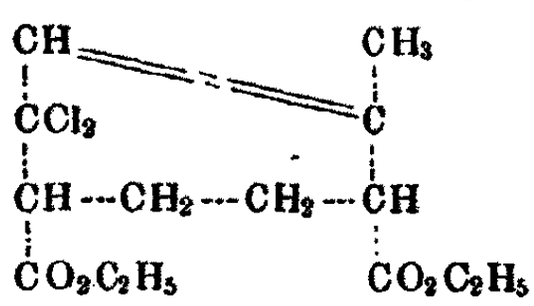
In der Einleitung ist erwähnt worden, dass dieser Aether bei der Behandlung mit Fünffachchlorphosphor ein Dichlorid giebt. Zur Darstellung dieses Chlorides verfährt man folgendermaassen:

Ganz reiner Methylketodehydroheptamethylendicarbonsäureäther (1 Molekül) wird in dem dreifachen Volum Chloroform gelöst und dann unter Abkühlung mit einem kleinen Ueberschuss von Fünffachchlorphosphor (1 Molekül) nach und nach versetzt. Sobald das Fünffachchlorphosphor vollständig verschwunden ist, wird das Product in Eiswasser gegossen und stehen gelassen, bis alles Phosphoroxychlorid zersetzt ist. Dann wird das Oel mit reinem Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Wasser und Sodalösung gut gewaschen und über Chlorcalcium sorgfältig getrocknet.

Nach dem Abdestilliren des Aethers und Entfernung der letzten Spuren von Chloroform in vacuo erhält man ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Ber. für $C_{14}H_{20}O_4Cl_2$	Gefunden
C	52.01	52.48 pCt.
H	6.19	6.54 »
Cl	21.98	21.35 »

Dieser Körper besitzt wahrscheinlich die Formel:



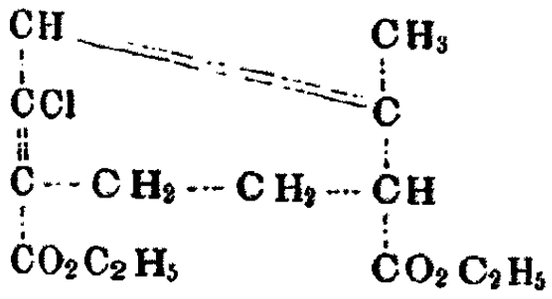
und ist daher 7 Methyl-, 5 Dichlor-, 6, 7 Dehydroheptamethylen-, 1.4 Dicarbonsäureäther.

Er spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Salzsäure ab, weshalb bei der Analyse keine mit der Theorie sehr scharf übereinstimmende analytische Zahlen erhalten werden konnten. Kocht man dieses Dichlorid etwa 12 Stunden lang mit Zinkstaub und Alkohol am Rückflusskühler, so spaltet dasselbe glatt ein Molekül Salzsäure ab, unter Bildung eines Oeles, welches durch Fractioniren in vacuum gereinigt werden kann. Dieser Körper bildet ein farbloses, nach Terpentin riechendes Oel, welches bei 170—175° (50 mm) siedet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{14}H_{19}ClO_4$	Gefunden
C	58.63	58.90 pCt.
H	6.63	7.02 »
Cl	12.39	12.70 »

Diese Verbindung besitzt wahrscheinlich die Formel:



und ist daher 7 Methyl-, 5 Chlor-, 4, 5, 6, 7 Didehydroheptamethylen-1, 4 Dicarbonsäureäther.

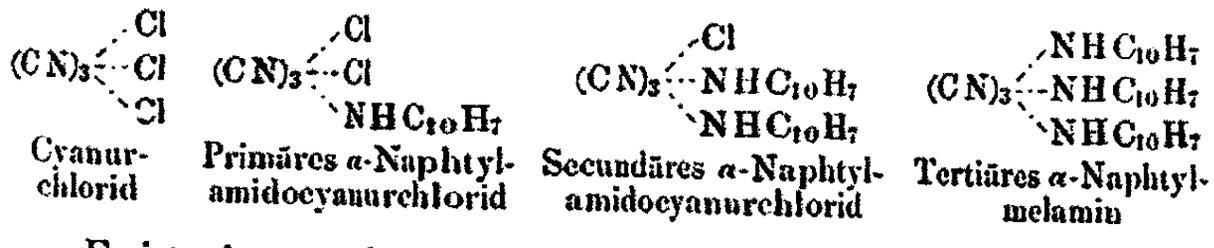
Die eingehende Untersuchung dieser Producte war wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmaterials bisher nicht möglich, indessen hoffen wir in der ausführlichen Publication in dem Journal of the Chemical Society über einige weitere Versuche, die im Gange sind, berichten zu können.

432. Harold H. Fries: Weitere Beiträge zur Kenntniss des Cyanurchlorids und anderer Cyanurderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. I. No. DCXXXXIX.]

(Eingegangen am 3. Juli.)

In einer der Gesellschaft kürzlich gemachten Mittheilung über die Einwirkung von Cyanurchlorid auf α-Naphtylamin habe ich eine Anzahl von Verbindungen beschrieben, deren Constitution durch folgende Formeln wiedergegeben wird:



Cyanurchlorid | Primäres α-Naphtylamidocyanurchlorid | Secundäres α-Naphtylamidocyanurchlorid | Tertiäres α-Naphtylmelamin

Es ist mir nunmehr gelungen, ähnliche Reihen von Körpern mittelst β-Naphtylamin, Toluylendiamin und Phenylhydrazin darzustellen.

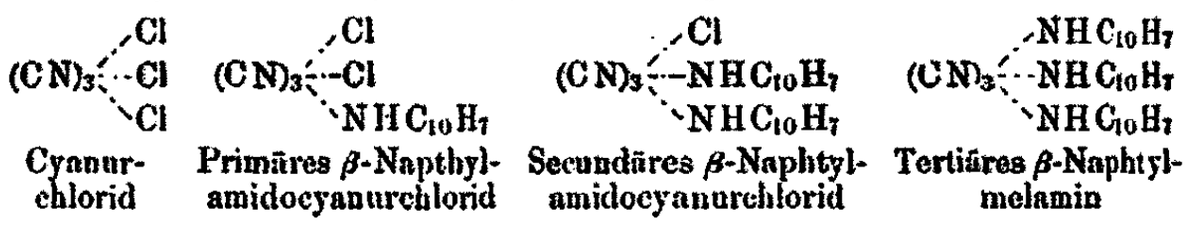
Bevor ich aber zu der Beschreibung dieser Substanzen übergehe, möchte ich eine Abänderung erwähnen, welche ich bei der Bereitung des Cyanurchlorids von Vortheil gefunden habe. Gautier [1]) schreibt vor, bei der Darstellung des Cyanurchlorids trockenes Chlorgas in eine ätherische Lösung von Blausäure einzuleiten. Man verfährt hierbei so, dass man den Aether, welcher sich in einem mit Eis gekühlten Gefässe befindet, zunächst mit Cyanwasserstoffsäure sättigt und dann erst Chlor einleitet. Da bei dieser Methode die Blausäure im Ueberschusse vorhanden ist, so werden grosse Mengen einer Verbindung von Blausäure und Cyanurchlorid gebildet. Claësson [2]) brachte an Stelle des Aethers Chloroform in Anwendung, welches eine grössere Menge Chlor zu lösen vermag, und machte die Beobachtung, dass hierdurch die Ausbeute vermehrt wird.

Noch bessere Resultate werden erhalten, wenn Chlor von Anfang an im Ueberschusse vorhanden ist; das Cyanurchlorid wird alsdann fast gänzlich frei von dem Nebenproduct erhalten. Ich leite erst Chlor in das Chloroform, dann Blausäure und Chlor zusammen, indem ich darauf achte, dass letzteres stets im Ueberschusse vorhanden ist. Die Operation wird so lange fortgesetzt, als noch unangegriffene Blausäure sich in Lösung befindet; sobald die Entwickelung von Salzsäure aufgehört hat, ist die Reaction beendet.

Das Cyanurchlorid scheidet sich oft schon während des Einleitens in glänzenden Krystallen aus.

Einwirkung von Cyanurchlorid auf β-Naphtylamin.

Aus der Aehnlichkeit in dem Verhalten der beiden Naphtylamine konnte man schliessen, dass bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf die β-Verbindung die folgenden Körper erhalten werden würden:



Der Erfolg hat diese Erwartung in jeder Weise bestätigt.

Primäres β-Naphtylamidocyanurchlorid.

Lösungen von Cyanurchlorid (1 Molekül) und β-Naphtylamin (2 Moleküle) in trockenem Aether werden schnell mit einander vermischt, das ausgeschiedene Naphtylaminchlorhydrat abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand, aus Alkohol mehrere

[1]) Gautier, Liebig's Ann. 141, 122.
[2]) Claësson, Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handlingar Bd. 10, No. 5.

Male umkrystallisirt, giebt schöne, farblose Krystalle, welche bei 154° schmelzen und das primäre Naphtylamidocyanurchlorid darstellen. Die Analyse führte zu folgendem Ergebnisse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{13}	156	53.61	53.51	—	—
H_8	8	2.75	2.99	—	—
N	56	19.24	—	19.61	—
Cl	71	24.40	—	—	24.48
	291	100.00			

Secundäres β-Naphty amidocyanurchlorid.

Bei der Darstellung dieser Substanz werden die ätherischen Lösungen langsam, tropfenweise in dem Verhältniss von 4 Molekülen des Amins zu 1 Molekül des Chlorids mit einander gemischt. Es scheidet sich wiederum salzsaures β-Naphtylamin aus, welches wie vorher entfernt wird. Der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand wird aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so das secundäre Naphtylamincyanurchlorid in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkte 178°, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{23}	276	69.43	69.11	—	—
H_{16}	16	4.02	4.41	—	—
N_5	70	17.60	—	17.48	—
Cl	35.5	8.95	—	—	9.18
	397.5	100.00			

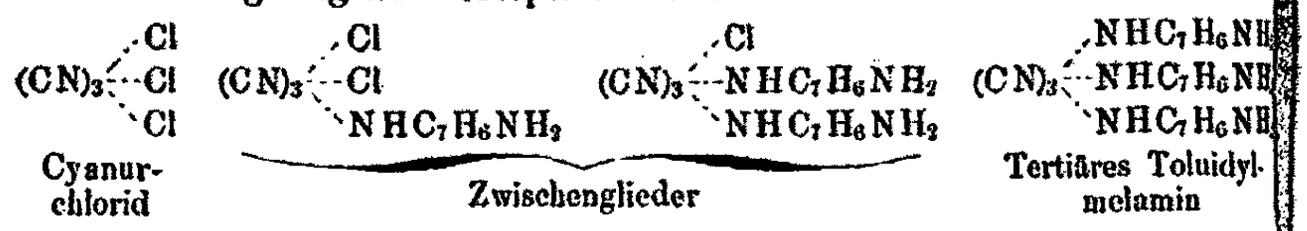
Tertiäres β-Naphtylmelamin.

1 Mol. Cyanurchlorid wird sorgfältig mit 6 Mol. des Amins gemischt und diese Mischung im Einschlussrohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wird pulverisirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Alsdann wird das Product zu wiederholten Malen aus Nitrobenzol, welchem man etwas absoluten Alkohol hinzusetzt, umkrystallisirt und mit heissem Wasser gewaschen. Die so erhaltenen, bei 209° schmelzenden Nadeln liefern bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $(CN)_3\begin{matrix}NH\,C_{10}H_7\\NH\,C_{10}H_7\\NH\,C_{10}H_7\end{matrix}$ hinweisen.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{33}	396	78.57	78.36	—	—
H_{24}	24	4.76	5.27	—	—
N_6	84	16.67	—	16.53	16.73
	504	100.00.			

Einwirkung von Cyanurchlorid auf Toluylendiamin.

Es war von Interesse zu sehen, ob eine ähnliche Reihe von Verbindungen mit Toluylendiamin erhalten werden könnte. Hierbei war die Bildung folgender Körper zu erwarten:



Es ist mir gelungen, alle drei Derivate zu erhalten.

Primäres Toluylendiamidocyanurchlorid.

Lösungen von Cyanurchlorid (1 Mol.) in absolutem Aether und von Toluylendiamin (2 Mol.) in absolutem Alkohol werden tropfenweise mit einander gemischt, der sich ausscheidende Niederschlag wird abfiltrirt und das Filtrat eingedampft. Die hierbei zurückbleibende Substanz wird mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen. Man erhält so das erwartete primäre Derivat. Der Körper zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim langsamen Erhitzen. Aus den bei der Analyse gefundenen Zahlen wurde folgende Zusammensetzung berechnet:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{10}	120	44.45	44.12	—	—
H_9	9	3.33	3.84	—	—
N_5	70	25.93	—	25.99	—
Cl_2	71	26.29	—	—	26.48
	270	100.00			

Secundäres Toluylendiamidocyanurchlorid.

Man versetzt eine ätherische Lösung von Cyanurchlorid mit Toluylendiamin, das sich in Alkohol gelöst befindet, entfernt den gebildeten Niederschlag durch Filtration, dampft das Filtrat ein und wäscht den erhaltenen Rückstand alsdann mit Wasser aus. Aus heissem Alkohol oder Aether schiesst die Substanz in schönen Nadeln an, welche sich, auf 172° erhitzt, zersetzen. Die Analyse weist darauf hin, dass eine Substanz von der Formel $(CN)_3\begin{matrix}Cl\\NHC_7H_6NH_2\\NHC_7H_6NH_2\end{matrix}$ vorliegt.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{17}	204	57.38	57.21	—	—
H_{18}	18	5.07	5.38	—	—
N_7	98	27.56	—	27.83	—
Cl	35.5	9.99	—	—	10.23
	355.5	100.00			

Tertiäres Toluidylmelamin.

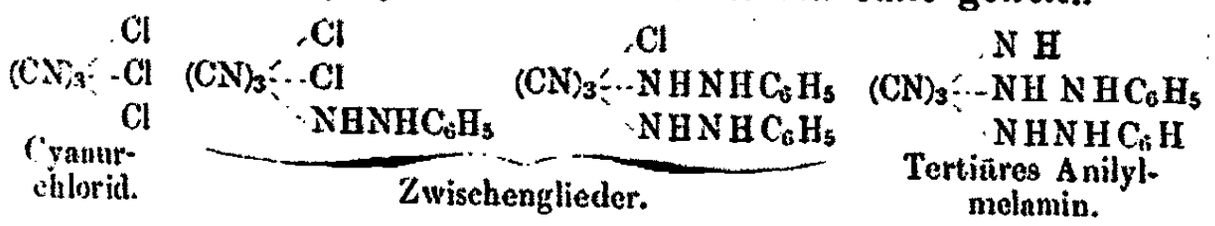
Ein Gemenge von Cyanurchlorid und Toluylendiamin wird im Einschlussrohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Wäscht man das erhaltene Product mit Wasser und behandelt man es hierauf mit kochendem Alkohol, so scheiden sich aus dem Filtrat Krystalle von tertiärem Toluidylmelamin aus, welche durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Auch diese Substanz, welche eine rothe Farbe besitzt, zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt.

Die Analyse ergab:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{24}	288	65.30	65.32	—
H_{27}	27	6.13	6.19	—
N_9	126	28.57	—	28.82
	441	100.00		

Einwirkung von Cyanurchlorid auf Phenylhydrazin.

Es ist mir ferner gelungen eine Reihe von Verbindungen herzustellen, welche den bereits beschriebenen analog sind und in denen der Rest des Phenylhydrazins an die Stelle von Chlor getreten



Primäres Phenylhydrazincyanurchlorid.

Aetherische Lösungen von Cyanurchlorid und Phenylhydrazin vermischt man tropfenweise mit einander, filtrirt vom ausgeschiedenen, salzsauren Phenylhydrazin und dampft das Filtrat zur Trockne ein. Der hierbei erhaltene Rückstand hinterlässt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, eine weisse, krystallinische Masse, welcher, wie die Analyse beweist, die Formel $(CN)_3\begin{matrix}Cl\\Cl\\NHNHC_6H_5\end{matrix}$ zukommt.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_9	108	42.19	41.92	—	—	—
H_7	7	2.74	3.01	—	—	—
N_5	70	27.34	—	27.28	27.03	—
Cl_2	71	27.73	—	—	—	28.02
	256	100.00				

Secundäres Phenylhydrazincyanurchlorid.

Aetherische Lösungen der beiden Componenten werden schnell mit einander gemischt; das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen einen Rückstand, welcher aus Alkohol in Nadeln krystallisirt. Die Formel $(CN)_2{<}^{Cl}_{NHNHC_6H_5}{<}^{NHNHC_6H_5}$ erfordert:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_{15}	180	54.96	54.62	—	—	—
H_{14}	14	4.27	4.44	—	—	—
N_7	98	29.93	—	29.86	30.23	—
Cl	35.5	10.84	—	—	—	11.12
	327.5	100.00				

Tertiäres Anilylmelamin.

Wenn man das primäre Derivat mit Phenylhydrazin im Rohr auf 100° erhitzt, so wird eine Verbindung erhalten, welche, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, die Formel $(CN)_3{<}^{NHNHC_6H_5}_{NHNHC_6H_5}{<}^{NHNHC_6H_5}$ besitzt.

	Theorie		Versuch I.	II.
C_{21}	252	63.15	63.08	—
H_6	6	5.26	5.64	—
N_9	126	31.59	—	31.91
	384	100.00		

433. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der Cyanursäureäther.

[Aus dem Berl. Univ.-Labor. I. No. DCL.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Die Beschäftigung mit der Sulfocyanursäure, für deren Darstellung der durch Polymerisation des Methylsulfocyanats gewonnene Methyläther Ausgangspunkt gewesen ist, hat mich mehrfach an die Versuche erinnert, welche ich vor bereits geraumer Zeit in Gemeinschaft mit O. Olshausen [1]) über die durch Polymerisation der von Cloëz entdeckten sogenannten Cyanätholine entstehenden normalen Cyanursäureäther angestellt habe. Die nahen Beziehungen, welche zwischen den Aethern der Sulfocyanursäure und Cyanursäure obwalten, sind Veranlassung zu einigen neuen Versuchen über die letztgenannte Körperklasse gewesen, welche die früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand, soweit dies nicht durch die inzwischen erschienenen umfangreichen Arbeiten von Mulder [2]), von Ponomareff [3]) und von Claësson [4]) bereits geschehen ist, ergänzen sollen.

Die gemeinschaftlich mit Olshausen ausgeführten Versuche beziehen sich vorzugsweise auf die Einwirkung des Chlorcyans auf Natriummethylat. Die Untersuchung ist aber auch auf die Aethyl-, Amyl- und Phenylreihe ausgedehnt worden. Die Versuche in der Methylreihe anlangend, hatten wir gefunden, dass ein in erster Linie gebildetes Oel sich bald in eine krystallinische Masse verwandelt, welche im Wesentlichen aus dem normalen Cyanursäuremethyläther, $(C\equiv\equiv N)_3(OCH_3)_3$ (Schmelzpunkt 132°, Siedepunkt 160 — 170°?), und dem Dimethyläther einer Amidocyanursäure, $(C\equiv\equiv N)_3(OCH_3)_2(NH_2)$ (Schmelzpunkt 212°), besteht. Das bemerkenswertheste Ergebniss aber war, dass der normale Cyanursäuremethyläther vom Schmelzpunkt 132° beim Erhitzen in den altbekannten Isocyanursäuremethyläther vom Schmelzpunkt 175° übergeht. Bei dem Versuche in der Aethylreihe war es uns nicht gelungen, den normalen Triäthylcyanursäureäther, $(C\equiv\equiv N)_3(OC_2H_5)_3$, zu erhalten, indem sich stets eine Mischung in wechselnder Menge des Diäthyläthers einer Amidocyanursäure, $(C\equiv\equiv N)_3(OC_2H_5)_2NH_2$ (Schmelzpunkt 97°), und des Aethyläthers einer Diamidocyanursäure, $(C\equiv\equiv N)_3OC_2H_5(NH_2)_2$ (Schmelzpunkt 190—200°), bildete.

---

[1]) Hofmann und Olshausen, diese Berichte III, 269.

[2]) Mulder, diese Berichte XV, 69; XVI, (R.) 390, 2763; XVIII, (R.) 106 377, 540, 541.

[3]) Ponomareff, diese Berichte XV, 513; XVIII, 3261.

[4]) Claësson, diese Berichte XVIII, (R.) 496 u. 497; J. p. Ch. XXXIII, 116.

Unsere Versuche in der Amylreihe waren ausschliesslich qualitativer Natur und beschränkten sich darauf, im Allgemeinen den Nachweis zu führen, dass das Chlorcyan auf Natriumamylat gerade so wirkt, wie auf die Metallderivate des Methyl- und Aethylalkohols. Dagegen war noch ein Cyanursäurephenyläther, $(C{\equiv}N)_3(OC_6H_5)_3$ (Schmelzpunkt 224°), *näher untersucht* worden.

Die Forscher, von denen dieser Gegenstand seitdem untersucht worden ist, haben mehr in der Aethylreihe als in der Methylreihe gearbeitet. Es kann begreiflicher Weise meine Aufgabe nicht sein, an dieser Stelle Umschau über alle diese Arbeiten zu halten. Es soll nur an die wichtigeren Fortschritte erinnert werden, welche die Erkenntniss der Cyanursäureäther in Folge dieser Arbeiten während der letzten Jahre gemacht hat.

Zunächst gelang es Mulder, indem er statt Chlorcyan Bromcyan auf Natriumäthylat einwirken liess, auch den dem normalen Trimethyläther entsprechenden Triäthyläther, vom Schmelzpunkte 29° und vom Siedepunkte 235° (bei 50 mm), darzustellen. Er beobachtete ferner, dass dieser Aether, auf 250° erhitzt, in die Isoverbindung übergeht, eine Umwandlung, welche der Trimethyläther theilweise schon bei der einfachen Destillation erfährt. Der normale Aether bildet ein wenig stabiles Bromadditionsproduct, welche Fähigkeit dem Isoäther abgeht; Mulder glaubt daher, dass man beide Klassen von Aethern mit Hülfe des Broms unterscheiden könne. Auch mit Chlorcyan verbindet sich der normale Triäthyläther.

Die Untersuchung wesentlich fördernd war die Beobachtung Ponomareff's, dass sich der normale Cyanursäureäthyläther am zweckmässigsten mit Hülfe des Cyanurchlorids und Cyanurbromids gewinnen lasse. Derselbe fand auch, dass der Aethyläther mit Quecksilberchlorid eine Verbindung von der Zusammensetzung $(C{\equiv}N)_3(OC_2H_5)_3 . HgCl_2$ eingeht. Eine analoge Verbindung mit dem Triäthylisocyanurat konnte nicht erhalten werden, und Ponomareff ist der Ansicht, dass dieses Verhalten zur Unterscheidung beider Klassen von Aethern dienen könne.

Durch Behandlung mit Natron bezw. Baryt gelang es Mulder sowie Ponomareff den normalen Aethyläther in Diäthylcyanursäure überzuführen, welche in der Form von Barium- und Bleisalz analysirt wurde.

Auf die Umwandlung des Silbercyanurats durch Alkyljodide, welche sowohl von Claëssen als auch von Ponomareff studirt worden ist, komme ich bei einer anderen Gelegenheit (vergl. S. 2095) eingehend zurück.

Nach dieser kurzen Darlegung der Hauptergebnisse der Untersuchungen über die Cyanursäureäther, welche seit wir, Olshausen und ich, über diesen Gegenstand gearbeitet haben, veröffentlicht worden

sind, will ich die Erfahrungen mittheilen, welche gelegentlich der Arbeiten über verwandte Gegenstände in letzter Zeit gewonnen worden sind. Sie betreffen vorzugsweise die Glieder der Methylreihe.

Versuche in der Methylreihe.

Normaler Trimethylcyanursäureäther.

Bei den neuen Versuchen ist diese Verbindung sowohl auf dem ursprünglich eingehaltenen Wege mit Hülfe des Chlorcyans als auch mittelst Brom- und Jodcyans gewonnen worden. Diese Processe, in denen sich stets Nebenproducte bilden, sind aber mit dem von Ponomareff angegebenen Verfahren mittelst Cyanurchlorids nicht zu vergleichen. Aus diesem Grunde wurde dasselbe später auch ausschliesslich angewendet. Hat man völlig reines Cyanurchlorid zur Verfügung, so wendet man auf 1 Mol. desselben 3 At. Natrium an. Das Natrium wird in absolutem Methylalkohol gelöst, das gebildete Natriummethylat mit dem 10—15fachen Gewicht Methylalkohol verdünnt und der Lösung alsdann vorsichtig, um allzuheftige Reaction zu vermeiden, die abgewogene Menge Cyanurchlorid zugesetzt. Man filtrirt die siedend heiss gewordene Lösung von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab und verdampft bei möglichst niedriger Temperatur. Der Rückstand besteht aus dem normalen Aether, dem aber stets noch Kochsalz und öfters etwas freies Natriummethylat beigemischt ist. Es empfiehlt sich, das Product nochmals in Aether aufzunehmen, statt alsbald, wie man versucht sein könnte, mit Wasser zu behandeln. Alkalische Flüssigkeiten üben auf den normalen Aether, zumal den unreinen, leicht eine zersetzende Wirkung. Das abfiltrirte Kochsalz enthält stets nicht unerhebliche Mengen des Trimethyläthers, welcher durch absoluten Aether sehr bequem mittelst des Soxhlet'schen Extractionsapparates gewonnen werden kann. Ist das angewendete Cyanurchlorid nicht absolut rein, so muss etwas weniger Natrium angewendet werden. Es ist nicht erwünscht, einen Ueberschuss von Natriummethylat in Lösung zu haben, weil dasselbe einen Theil des Aethers zersetzen würde. Man kann vortheilhaft 50 g Cyanurchlorid auf einmal verarbeiten; die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

Für die beschriebenen Versuche sind des Oefteren grössere Mengen von Cyanurchlorid dargestellt worden. Bei einer solchen Darstellung wurden schöne Krystalle erhalten, über welche Hr. Dr. A. Fock die Güte gehabt hat, mir Folgendes mitzutheilen:

Cyanurchlorid.

Aus Aether krystallisirt. Schmelzpunkt 146°.

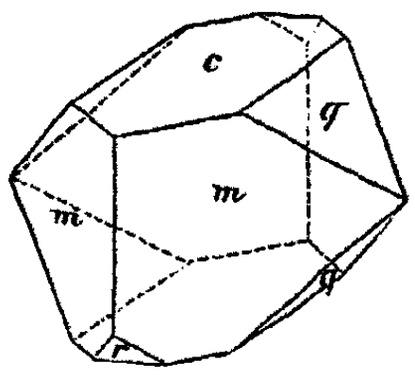
»Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.0176 : 1 : 1.5010.$$

$$\beta = 83^{0}\,50'.$$

Beobachtete Formen: $c = 0\,P\,(001)$, $m = \infty P\,(110)$, $q = P\infty\,(011)$, $r = +P\infty\,(\bar{1}01)$.

Farblose Krystalle von recht ungleichmässiger Ausbildung, deren Flächen anfangs glänzend sind, aber nach kurzer Zeit trübe werden.



	beobachtet	berechnet
$m:m = 110:1\bar{1}0$	$= 90^0\ 40'$	—
$c:m = 001:110$	$= 85^0\ 40'$	—
$c:r = 001:\bar{1}01$	$= 60^0\ 9'$	—
$m:r = \bar{1}10:\bar{1}01$	$= 55^0\ 24'$	$55^0\ 21'$
$q:c = 011:001$	$= 56^0\ 10'$	$56^0\ 10'$
$q:m = 011:110$	$= 50^0\ 53'$	$50^0\ 44'$
$q:m = 011:\bar{1}10$	$= 56^0\ 32'$	$56^0\ 43'$
$q:r = 011:\bar{1}01$	$= 73^0\ 56'$	$73^0\ 58'$

Spaltbarkeit vollkommen nach r $(\bar{1}01)$.

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene.

Erste Mittellinie nur wenig gegen die Normale zur Fläche r $(\bar{1}01)$ geneigt.

$2E = 28^0\ 0'$ für Natriumlicht.

Dispersion der optischen Axen gering $\varrho < v$.
Horizontale Dispersion nicht merklich.«

Dem was wir, Olshausen und ich, früher über den normalen Trimethylcyanursäureäther angegeben haben, ist nur wenig hinzuzufügen. Indessen habe ich ihn, da die Bildung von Nebenproducten ausgeschlossen war und auch grössere Mengen zur Verfügung standen, die öfters aus Alkohol — oder besser aus siedendem Wasser — umkrystallisirt werden konnten, reiner wie früher erhalten. Während wir ehedem den Schmelzpunkt bei 132° fanden, zeigte der mehrfach aus Wasser umkrystallisirte Körper nunmehr den Schmelzpunkt 135°. Der Siedepunkt liegt bei 265°. Bei dieser Temperatur lässt sich der normale Aether überdestilliren, ohne dass sich erhebliche Mengen der Isoverbindung bilden. Eine gelinde Zersetzung erleidet der Aether aber doch, insofern das erstarrte Destillat nunmehr viel niedriger schmilzt (bei etwa 120°). Durch Umkrystallisiren aus Wasser steigt aber der Schmelzpunkt alsbald wieder auf 135°. Wird der normale Aether in einem Ballon mit Rückflusskühler längere Zeit im Sieden erhalten, so geht er vollständig in den Isoäther über, wobei die Temperatur allmählich auf 274°, den Siedepunkt des letzteren, steigt.

Die Analyse des normalen Trimethylcyanursäureäthers

$$(C{\equiv}N)_3(OCH_3)_3 = C_6H_9N_3O_3$$

ergab folgende Werthe:

		Theorie		Versuch	
C_6	72	42.10	42.27	42.59	—
H_9	9	5.26	4.98	5.64	—
N_3	42	24.55	—	—	24.21
O_3	48	28.09	—	—	—
	171	100.00			

Der normale Methyläther löst sich in kalter concentrirter Salzsäure, auf Zusatz von Ammoniak wird er unverändert aus der Lösung ausgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure liefert er Chlormethyl, welches sich anzünden lässt, und Cyanursäure, welche durch ihre Reactionen unzweifelhaft identificirt wurde. Die analoge Umwandlung in Alkohol und Cyanursäure erfährt der Trimethyläther durch Kochen mit einem Ueberschusse von Alkalihydrat.

An dieser Stelle will ich die Messungen einiger im Laufe dieser Untersuchungen gewonnenen Krystalle einschalten, welche ich ebenfalls der Güte des Hrn. A. Fock verdanke. Sie betreffen das normale Trimethylcyanurat, das Trimethylisocyanurat und das normale Trimethylsulfocyanurat.

Normales Trimethylcyanurat.

Aus Aether krystallisirt. Schmelzpunkt 135°.

»Rhombisch.

Langprismatische, farblose Krystalle.

Beobachtete Formen: ∞P (110), $\infty \breve{P} \infty$ (010) und $0P$ (001). Der Prismenwinkel $110 : 1\bar{1}0$ wurde zu $59^1/_2$ bis $60^1/_2$ gefunden, so dass nach einer rein geometrischen Untersuchung die Substanz für hexagonal gehalten werden muss.

Spaltbar vollkommen nach der Basis (001).

Optische Axenebene = (010).

Erste Mittellinie = Axe c.

Optischer Axenwinkel sehr klein:

$2E = 14^0 45'$ für Natriumlicht.

Dispersion $\varrho < v$.«

Normales Trimethylsulfocyanurat.

Aus Eisessig krystallisirt. Schmelzpunkt 189°.

»Hexagonal.

Beobachtete Formen: $c = 0P$ (0001) und $m = \infty P$ ($10\bar{1}0$).

Kleine, schwach gelblich gefärbte Krystalle von kurz-prismatischem Habitus.

Spaltbar vollkommen nach der Basis (c).

Die durch Spalten leicht zu erhaltenden Blättchen nach der Basis zeigen zwischen gekreuzten Nicols die Interferenzerscheinungen der einaxigen Krystalle.«

Trimethylisocyanurat.

Aus Alkohol krystallisirt. Schmelzpunkt 176°.

»Monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.1606 : 1 : 0.6092.$$
$$\beta = 69^{\circ}\,34'.$$

Beobachtete Formen: $b = \infty P \infty$ (010), $a = \infty P \infty$ (100), $m = \infty P$ (110), $n = \infty P 2$ (210), $q = P \infty$ (011).

Kleine, farblose Krystalle von kurz-prismatischem Habitus.



		beobachtet	berechnet
$m : m$	$= 110 : 1\bar{1}0 =$	94° 48′	—
$q : q$	$= 011 : 0\bar{1}1 =$	59° 26′	—
$a : q$	$= 100 : 011 =$	72° 21′	—
$m : q$	$= 110 : 011 =$	55° 20′	55° 23′
$m : q$	$= \bar{1}10 : 011 =$	81° 10′	81° 22′
$a : n$	$= 100 : 210 =$	28° 37′	28° 32′
$q : n$	$= 011 : 210 =$	—	59° 47′
$q : n$	$= 011 : \bar{2}10 =$	91° 28′	91° 42′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Kleinheit und Unvollkommenheit der Krystalle nicht ausführbar.

Dieser Aether ist bereits von Nicklès [1]) gemessen worden. Rammelsberg [2]) beschreibt die Krystalle als rhombisch. Es dürfte hier aber ein Versehen untergelaufen sein, was um so leichter verständlich ist, als nur eine unvollkommene Messung vorliegt und gleichzeitig die von Nicklès als Cyanursäureäthyläther beschriebene Substanz irrthümlich für die Methylverbindung gehalten worden ist.

In krystallographischer Hinsicht zeigen die vorliegenden Körper nur wenige gesetzmässige Beziehungen. Hervorgehoben sei hier nur die Aehnlichkeit der Form zwischen dem normalen Trimethylcyanurat und Trimethylsulfocyanurat. Dieselbe ist, obwohl beide verschiedenen Krystallsystemen angehören, eine sehr grosse und kann als

---

[1]) Nicklès, Compt. rend. des trav. de chim. par Laurent et Gerhardt 1849, 352.

[2]) Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen Chemie II, 252.

ein Beweis dafür angesehen werden, dass die beiden Körper eine analoge Constitution besitzen, sowie dass sich Schwefel und Sauerstoff in organischen Substanzen isomorph vertreten können.«

Normale Dimethylcyanursäure.

Wenn man in dem letzterwähnten Versuche das Alkali nicht im Ueberschusse angewendet hat, so bleibt ein Theil des Trimethyläthers unverändert; neben demselben erscheint aber alsdann ein Zwischenproduct, nämlich die in dem Titel des Paragraphen verzeichnete Säure. Ihre Darstellung ist nicht ganz leicht, da sich die Reaction nur schwierig in dem Stadium festhalten lässt, in welchem nur eine Methylgruppe eliminirt ist. Es sind viele Versuche angestellt worden, um eine einigermaassen befriedigende Ausbeute zu erzielen. Das günstigste Ergebniss wurde erhalten, als 2 g Natrium in 15 g absolutem Methylalkohol (nicht Aethylalkohol!) gelöst und in diese Lösung 15 g des Trimethyläthers eingetragen wurden. Die Mischung $1^1/_2$ Stunden im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, erstarrte nach dem Erkalten zu einer verfilzten Masse feinhaariger Krystalle von dimethylcyanursaurem Natrium. Dieses Salz ist nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol, in welchem es etwas weniger löslich als in Wasser ist, analysirt worden.

Der Formel

$$(C\equiv N)_3(OCH_3)_2ONa$$

entsprechen 12.85 pCt. Natrium. Der Versuch ergab 12.95 und 13.13 pCt., in der Form von Sulfat bestimmt, in dem bei 100° getrockneten Salze.

Zur Gewinnung der Säure wurde das Natriumsalz in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Essigsäure gefällt. Die Säure scheidet sich in kleinen, länglichen, sechsseitigen Blättchen aus, deren Ecken häufig abgerundet erscheinen. Die Ausbeute an Säure beträgt beiläufig 30 pCt. der theoretischen. Der Verlust wird durch den Umstand bedingt, dass man die Mutterlaugen sowohl des Natriumsalzes als auch der Dimethylcyanursäure nicht abdampfen kann, ohne die dimethylirte Cyanursäure in Cyanursäure überzuführen. Die Dimethylcyanursäure lässt sich aus Wasser und Alkohol umkrystallisiren, in Aether ist sie unlöslich. In Ammoniak, selbst verdünntem, löst sie sich leicht (Unterschied von Cyanursäure), aus der Lösung wird sie durch Säuren wieder krystallinisch gefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Eindampfen mit Kupfersulfat ein rosarothes Salz, dem entsprechenden Salze der Cyanursäure ähnlich, aber minder schön.

Die Untersuchung der bei 100° getrockneten Säure führte zu der aus der Analyse des Natriumsalzes erschlossenen Zusammensetzung

$$(C\equiv N)_3(OCH_3)_2OH = C_5H_7N_3O_3.$$

	Theorie		Versuch	
C_5	60	38.22	38.19	—
H_7	7	4.46	4.62	—
N_3	42	26.75	—	26.91
O_3	48	30.57	—	—
	157	100.00		

Um noch weitere Anhaltspunkte über die Zusammensetzung der Dimethylcyanursäure zu gewinnen, wurde die Darstellung ihres Silbersalzes versucht. Aber auf Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung sowohl des Ammonium- als des Natriumsalzes wurde nur ein gelatinöser Niederschlag erhalten, der nicht zur Untersuchung einlud.

Obwohl die Analyse keinen Zweifel lassen konnte, dass hier eine reine Substanz vorlag, so zeigte doch die Säure keinen glatten Schmelzpunkt. Je nachdem man langsamer oder schneller erhitzt, schmilzt die Dimethylcyanursäure zwischen 160 und 180°. Die Säure erleidet hierbei aber bereits eine Zersetzung. Beim starken Erhitzen stösst die Dimethylcyanursäure brennbare Dämpfe aus (Unterschied von Cyanursäure).

Noch soll nicht unerwähnt bleiben, dass sich die Dimethylcyanursäure aus dem normalen Trimethyläther auch durch Kochen mit Barytwasser erhalten lässt.

Die Dimethylcyanursäure kann ferner aus dem normalen Trimethylsulfocyanurat gewonnen werden. Man verfährt in diesem Falle etwas anders, als bei der Darstellung aus der entsprechenden Sauerstoffverbindung. Eine Lösung von 3 g Trimethylsulfocyanurat (1 Mol.) in 15 g Methylalkohol, in welchen man vorher 1.3 g Natrium (4 At.) eingetragen hat, wird eine viertel Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Auch in diesem Falle muss die Anwendung des Aethylalkohols sorgfältig ausgeschlossen bleiben. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse verfilzter Nadeln von dimethylcyanursaurem Natrium. Hat man weniger Natrium angewendet als den oben angegebenen Verhältnissen entspricht, so ist diesem Salze unangegriffenes Trimethylsulfocyanurat beigemischt. In diesem Processe wird Natriummethylmercaptan in grosser Menge als Nebenproduct erhalten, aber es entwickelt sich auch etwas freies Methylmercaptan. Bei dem Uebergange des Trimethylsulfocyanurats in Dimethylcyanursäure müssen offenbar zwei auf einander folgende Processe unterschieden werden, zunächst die Umwandlung der Schwefelverbindung in die entsprechende Sauerstoffverbindung und dann die Ausscheidung einer Methylgruppe in der Form wahrscheinlich von Methyläther. Im Sinne dieser Auffassung wurde begreiflich versucht, das in erster Linie gebildete Trimethylcyanurat zu isoliren; es ist dies aber trotz häufiger Anläufe nicht gelungen. Stets wird alsbald das mehrfach genannte Natriumsalz der

Dimethylcyanursäure beobachtet. Da der sulfocyanursaure Trimethyläther leichter zugänglich ist als die Sauerstoffverbindung, so ist der erstere, wenn es sich um die Darstellung der Dimethylcyanursäure handelt, vielleicht vorzuziehen.

Endlich verdient noch bemerkt zu werden, dass die Dimethylcyanursäure gelegentlich in nicht unerheblicher Menge bei der Darstellung des Trimethyläthers aus Natriummethylat und Cyanurchlorid erhalten wird. Man beobachtet dieselbe zumal bei Anwendung unreinen Cyanurchlorids, insofern alsdann die auf reines Cyanurchlorid berechnete Menge Natriummethylat von dem Chlor nicht vollständig verbraucht wird.

Die Dimethylcyanursäure wurde oben als die normale angesprochen, schon weil sie sich aus dem normalen Trimethyläther bildet. Sie unterscheidet sich in ihrer Eigenschaft sehr wesentlich von der isomeren

Dimethylisocyanursäure.

Diese Säure ist bereits bekannt. Ich habe sie selber vor einigen Jahren gelegentlich meiner Arbeit über die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf das Acetamid aufgefunden [1]). Sie entsteht neben Methylcyanat und Trimethylcyanurat bei der Einwirkung der Wärme auf den Methylacetylharnstoff. Die Säure schmilzt glatt bei 222°. Sie bildet ein schwerlösliches, gut krystallisirtes Silbersalz und liefert mit Kupfersulfat ein rosarothes Salz, das an Schönheit der entsprechenden Verbindung der Cyanursäure kaum nachsteht. Es sind dies schon unverkennbare Unterscheidungsmerkmale, aber durchschlagend wieder ist das Verhalten zu den Alkalien: während die normale Dimethylcyanursäure bei dieser Behandlung Methylalkohol und Cyanursäure liefert, verwandelt sich die isomere Säure in Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak.

Ich war begreiflicher Weise begierig zu erfahren, ob sich die normale Dimethylcyanursäure bei der Einwirkung der Wärme in die Isosäure verwandele. In der That geht die normale dimethylirte Säure, wie dies schon früher flüchtig angedeutet worden ist, sehr leicht — noch leichter als die trimethylirte — in die Isoverbindung über [2]). Wird die normale Dimethylcyanursäure — am besten im Oelbade — langsam erwärmt, so beginnt sie sehr allmählich bei 165—170° zu erweichen. Noch ein Paar Grade höher erhitzt schmilzt die ganze Masse plötzlich zu einer Flüssigkeit, welche unter Entwickelung von Cyanatgeruch einige Augenblicke in lebhaftes Sieden geräth. Die Wärme, deren Freiwerden diese Erscheinung bedingt, ist eine sehr

---

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 2728.
[2]) Derselbe, diese Berichte XVIII, 2794.

erhebliche; als der Versuch mit 2½ g der Säure angestellt wurde, stieg der Quecksilberfaden des in die Flüssigkeit eintauchenden Thermometers in wenigen Secunden von 170 auf 320°. Beim Erkalten erstarrte die geschmolzene Substanz zu einer steinharten, krystallinischen Masse. Wird diese Masse gepulvert und mit kalter Ammoniakflüssigkeit übergossen, so löst sich der grössere Theil auf, der kleinere bleibt ungelöst; letzterer zeigt nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser den Schmelzpunkt 175° und giebt sich unzweifelhaft als trimethylirten Isoäther zu erkennen. Aus der ammoniakalischen Lösung werden durch eine Säure glänzende Blättchen gefällt, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 222° schmelzen und sämmtliche oben angegebene Eigenschaften der Dimethylisocyanursäure besitzen. Wahrscheinlich geht die Reaction in der Weise von statten, dass sich zunächst die normale in die Isosäure verwandelt, welche unter dem Einflusse der Wärme theilweise in Cyansäure (?) und Methylcyanat übergeht, welch letzteres sich zu Methylisocyanurat *polymerisirt*.

Ich habe aus Gründen, welche in einer anderen Abhandlung dargelegt sind, bei dieser Gelegenheit noch einige weitere Versuche über die Darstellung der Dimethylisocyanursäure angestellt.

Die Säure bildet sich auch bei der Einwirkung von Jodmethyl auf cyanursaures Silber und ferner bei der Behandlung des trimethylirten Isoäthers mit kräftigen Oxydationsmitteln. Beide Processe, auf welche ich weiter unten nochmals zurückkommen werde, liefern aber nur ganz minimale Mengen der Verbindung. Bessere Aussicht für eine ergiebigere Darstellungsweise der Dimethylcyanursäure schien die Destillation des Monomethylharnstoffs zu bieten.

Schon vor längerer Zeit hat Weltzien [1]) angegeben, dass sich der Diäthylharnstoff bei der Destillation in Ammoniak, Aethylamin und Triäthylisocyanurat zerlege. Wurtz [2]) fand, dass sich in dieser Reaction eine Diäthylcyanursäure bilde, welche im Lichte unserer heutigen Erkenntniss betrachtet, unzweideutig als die Isoverbindung erscheint. Es konnte nicht bezweifelt werden, dass sich die analoge Reaction auch in der Methylreihe vollziehen werde. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt, allein es ergab sich leider auch alsbald, dass der Process ein ziemlich complexer ist und dass sich niemals auch nur annähernd die von der Theorie angedeutete Menge Säure bildet. Der Monomethylharnstoff, welcher zur Verwendung kam, war theilweise durch Behandlung von Methylacetylharnstoff mit Salpetersäure [3]) theils durch Umsetzung von Methylaminchlorhydrat mit Kalium-

[1]) Weltzien, Lieb. Ann. C, 191.
[2]) Wurtz, Ann. ch. phys. [3] L, 720.
[3]) Hofmann, diese Berichte XIV, 2734.

cyanat erhalten worden. Je nach der Art des Erwärmens ist die Ausbeute an Säure eine etwas verschiedene. Am vortheilhaftesten erschien es, den Harnstoff in einer tubulirten Retorte langsam zu erhitzen; es entwickeln sich alkalische Dämpfe (Ammoniak und Methylamin) in reichlicher Menge, während ein zähes Liquidum übergeht, welches in der Vorlage, zum grossen Theil aber schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt. Man erhitzt, bis eine der Retorte entnommene Probe gleichfalls erstarrt.

Der Retorteninhalt zusammen mit dem Destillationsproducte wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält alsbald die Säure vom Schmelzpunkt 222°. Die Ausbeute beträgt aber in den günstigsten Operationen nur etwa 30—40 pCt. derjenigen, welche man nach der Gleichung

$$3[CH_3(CH_3)N_2O] = C_3H(CH_3)_2N_3O_3 + NHCH_3 + 2NH_3$$

erhalten sollte. Neben der Dimethylcyanursäure wird auch des Oefteren etwas Trimethylcyanurat gebildet. Immerhin ist die Einwirkung der Wärme auf den Monomethylharnstoff noch die geeignetste Reaction, um sich etwas erheblichere Mengen Dimethylcyanursäure zu verschaffen.

Auf die eine wie auf die andere Weise dargestellt, bildet die Dimethylisocyanursäure farblose Nadeln, über deren Krystallform mir Hr. Dr. **Fock** Folgendes mittheilt:

Dimethylisocyanursäure.

Aus Wasser krystallisirt; Schmelzpunkt 222°.

»Monosymmetrisch.

Die Krystalle bilden dünne Blättchen nach der Basis (c), welche nach der Orthodiagonale verlängert sind. Von den Randflächen war nur eine Querfläche (a) messbar. Es wurde gefunden $a : c = 76° 30'$.

Optische Axenebene = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie fast normal zur Basis (c).

Scheinbarer Axenwinkel nach Schätzung circa 80°.«

Dass die Dimethylisocyanursäure ein gut krystallisirtes Silbersalz bildet, habe ich schon früher beobachtet [1]). Dasselbe war aber noch nicht analysirt worden. Im Besitze grösserer Mengen der Säure, habe ich das Salz neuerdings etwas genauer untersucht. Man erhält es leicht durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat. Waren die Lösungen warm und nicht zu concentrirt, so fällt das Salz alsbald krystallinisch aus. Es lässt sich aber auch aus siedendem Wasser umkrystallisiren. Bei der Analyse, für welche zum Theil direct ge-

[1]) Hofmann, diese Berichte XIV, 2728.

fälltes, zum Theil aus Wasser umkrystallisirtes Salz in Anwendung kam, ergab sich, dass das Salz wasserhaltig ist, und zwar enthält 1 Mol. Silbersalz ½ Mol. Wasser. Der Formel

$$C_3 Ag(CH_3)_2 N_3 O_3 + \tfrac{1}{2} H_2 O$$ [1])

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie	Versuch		
Silber	39.56	39.62	39.54	39.51
Wasser	3.30	—	3.31	3.37

Das Salz verliert sein Wasser bei 120°. Bei dieser Temperatur getrocknet, hinterliess es beim Verbrennen 40.86 und 40.89 pCt. Silber. Die Theorie verlangt 40.91 pCt.

Dimethyläther der normalen Amidocyanursäure.

Diesen Körper hatten wir, Olshausen und ich, bei der Darstellung des Trimethylisocyanurats aus Natriummethylat und Chlorcyan als Nebenproduct erhalten. Er unterscheidet sich sehr wesentlich von dem normalen Trimethylcyanurat durch seine geringere Löslichkeit in Wasser, selbst siedendem, und durch seine Unlöslichkeit in kaltem Aether. Die Verbindung ist ausserdem in Salzsäure weit löslicher als der Trimethyläther. Es ist daher leicht, beide Substanzen, wenn sie neben einander auftreten, zu trennen. Aus siedendem Wasser krystallisirt die Verbindung in wohlausgebildeten rhombischen Blättchen, deren Schmelzpunkt damals zu 212° gefunden wurde. Dieser Körper musste sich offenbar aus dem Aether durch Ammoniak erhalten lassen, und dahin abzielende Versuche hatten auch die Bildung desselben auf diesem Wege unzweifelhaft dargethan; es waren aber stets Nebenproducte entstanden, welche die Reindarstellung der so erhaltenen Verbindung erschwerten. Im Besitze ganz reinen Trimethyläthers habe ich auch diese Amidoverbindung von Neuem dargestellt. Lässt man den Aether mit Ammoniak übergossen einige Tage stehen, so hat sich derselbe vollständig in den Amidoäther verwandelt, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist. Der Schmelzpunkt wurde nunmehr etwas höher gefunden als früher, nämlich bei 217—220°. Da sich aber der Körper durch die Wärme

---

[1]) Es verdient daran erinnert zu werden, dass Silbersalze mit ½ Mol. Wasser des Oefteren beobachtet worden sind. Die Silberverbindungen des Succinimids und Phtalimids z. B. haben nach Landsberg (Lieb. Ann. CCXV, 184 und 206) die Zusammensetzung:

Silbersuccinimid . . . $C_4 H_4 O_2 N Ag + \tfrac{1}{2} H_2 O$.
Silberphtalimid . . . $C_8 H_4 O_2 N Ag + \tfrac{1}{2} H_2 O$.

verändert, so ist der Schmelzpunkt nicht mit völliger Sicherheit festzustellen.

Die Bildung des Körpers ist leicht verständlich. Unter dem Einfluss des Ammoniaks hat sich 1 Mol. Methylalkohol von dem Aether getrennt, indem die Amidogruppe für den Alkoholrest eingetreten ist. In der That führte die Analyse zu der Formel

$$(C\equiv\equiv N)_3(OCH_3)_2NH_2 = C_5H_8N_4O_2,$$

welche folgende Werthe verlangt:

	Theorie		Versuch	
C_5	60	38.46	38.25	—
H_8	8	5.13	5.17	—
N_4	56	35.89	—	35.39
O_2	32	20.52	—	—
	156	100.00		

Die Formel wurde überdies bestätigt durch die Analyse eines Silbersalzes, welches man erhält, wenn man die Lösung des Körpers in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitrat fällt. Der krystallinische Niederschlag wird beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in breiten vierseitigen Platten erhalten, welche eine Verbindung von 1 Mol. Aether mit 1 Mol. Silbernitrat sind. Die Formel

$$(C\equiv\equiv N)_3(OCH_3)_2NH_2 . AgNO_3$$

verlangt 33.13 pCt. Silber; gefunden wurden 32.91 und 33.10 pCt.

Schon oben wurde die Löslichkeit des Amidoäthers in Salzsäure betont. Er verhält sich in der That in jeder Beziehung wie eine Base. Mit Platinchlorid liefert die concentrirte Lösung in Salzsäure schöne Blättchen eines Platinsalzes, welches in Wasser ziemlich löslich, weniger löslich in Alkohol und Aether ist und mit einer Mischung beider gewaschen werden kann. Die Analyse zeigte die erwartete Zusammensetzung

$$2[(C\equiv\equiv N)_3(OCH_3)_2NH_2 . HCl]PtCl_4.$$

Gefunden wurden 27.04 pCt. Platin; die Theorie verlangt 26.97 pCt.

Auf Zusatz von Goldchlorid zu der Lösung des salzsauren Salzes entsteht eine ölige Fällung, welche aber bald krystallinisch erstarrt.

Dass sich der Amidoäther bei der Einwirkung der Wärme verändere, wurde bereits erwähnt. Bezüglich der Natur dieser Veränderung konnte man nach den Erfahrungen über den normalen Trimethyläther kaum im Zweifel sein. Die Erscheinungen sind in der That vollkommen analoge. In dem Augenblick, in welchem der Amidoäther geschmolzen ist, beginnt er sich wieder zu trüben und nun geräth die Masse in's Sieden, um bald darauf zu einer harten, kaum krystallinischen Masse zu erstarren. Gleichzeitig wird, genau

wie bei der entsprechenden Veränderung der normalen Dimethylcyanursäure, heftige Wärmeentwickelung beobachtet; bei Anwendung von nicht mehr als einem halben Gramm stieg die Temperatur von 220 auf 290°. Das Umbildungsproduct ist offenbar eine mit dem normalen Amidomethyläther isomere Isoverbindung. Sie ist nicht mehr analysirt worden. Aber das Verhalten desselben *vor und nach dem Schmelzen* ist charakteristisch genug. Vor dem Schmelzen zerlegt sich der in heissem Wasser lösliche Körper schon beim Kochen mit Salzsäure in Chlormethyl, Ammoniak und Cyanursäure. Nach dem Schmelzen ist er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich geworden und kann, mit Salzsäure eingeschlossen, Stunden lang auf 100° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Beim Erhitzen desselben mit Natriumhydrat entsteht Ammoniak, Methylamin und Carbonat.

Wird der normale Trimethylcyanursäureäther mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak bei 100° oder höheren Temperaturen unter Druck digerirt, so bilden sich Mischungen verschiedener Substanzen, unter denen sich Melamin unzweifelhaft nachweisen lässt. Allein es ist schwer den Process in der Melaminphase festzuhalten. In der Regel geht die Reaction über diese Phase hinaus, indem Ammelin und Ammelid entstehen. In einzelnen Versuchen gelang es in der That die beiden genannten Verbindungen nahezu gesondert zu erhalten; bei der Analyse wurden aber doch nur Annäherungswerthe gefunden.

Versuche in der Aethylreihe.

Normales Triäthylcyanurat

ist von Mulder, Claëssen und Ponomareff eingehend studirt worden. Den Angaben dieser Forscher habe ich nur wenig hinzuzufügen.

Ich habe den Körper ebenfalls dargestellt, zunächst mit Hülfe des Cyanurchlorids. Man verfuhr genau so, wie bei der Darstellung der entsprechenden Methylverbindung (S. 2063). 9 g Natrium werden in absolutem Aethylalkohol gelöst und dem gebildeten Natriumäthylat nach und nach 25 g Cyanurchlorid hinzugesetzt. Bei diesen Verhältnissen ist ein kleiner Ueberschuss von Chlorid vorhanden und die Flüssigkeit zeigt nach der Umsetzung eine schwach saure Reaction. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Kochsalzes wird der Alkohol verdampft, worauf der Triäthyläther als langsam erstarrendes Oel zurückbleibt, welches nur noch mit Wasser gewaschen zu werden braucht. Die Ausbeute beträgt etwa 93 pCt. der theoretischen. Das normale Triäthylcyanurat ist wegen seines niedrigen Schmelzpunktes nicht so leicht rein zu erhalten als der Methyläther. Im Zustande der Reinheit stellt der Aether eine in Nadeln krystallisirende Substanz dar, deren

Schmelzpunkt bei 29—30° liegt. Mulder hatte den Schmelzpunkt bei 29°, Ponomareff bei 28° beobachtet. Der normale Triäthyläther ist weit weniger empfindlich gegen die Wärme als die entsprechende Methylverbindung, er siedet bei etwa 270° unverändert. Nur wenn man ihn längere Zeit am Rückflusskühler im Sieden erhält, geht er langsam in die Isoverbindung über. Nach zwei Stunden ist die Umwandlung vollständig und der Körper, welcher ursprünglich bei 30° schmolz und sich schon bei gelindem Erwärmen mit Alkali oder Säure in Cyanursäure und Alkohol spaltet, zeigt jetzt den Schmelzpunkt 95° und zerlegt sich erst beim Schmelzen mit Alkali in Kohlensäure und Aethylamin. Letzteres wurde in der Form des Platinsalzes identificirt. Gefunden wurde 39.95 pCt. Platin; die Theorie verlangt ebensoviel.

Ich habe die Bildung des normalen Triäthylcyanurats noch mehrfach unter bemerkenswerthen Bedingungen beobachtet.

Wird der normale Trimethyläther mit einer äquivalenten Menge von Natriumäthylat (auf 10 g Aether 4 g Natrium in 50—60 g absolutem Alkohol gelöst) etwa eine viertel Stunde im Sieden erhalten, so ist er vollständig in die Aethylverbindung übergeführt, welche beim schnellen Verdampfen unter möglichster Vermeidung höherer Temperatur als bei 30° schmelzende Krystallmasse gewonnen wird. Diese Umwandlung einer Methylverbindung in eine Aethylverbindung durch Behandlung derselben mit Natriumäthylat erinnert an die Beobachtung einer umgekehrten Reaction von Purdie[1]), welcher den Fumarsäureäthyläther durch Behandlung mit Natriummethylat in Gegenwart von Methylalkohol in den Methyläther der Fumarsäure übergehen sah.

Eine ähnliche Verdrängung der Methyl- durch die Aethylgruppe beobachtet man auch bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf den normalen Methyläther der Sulfocyanursäure.

Es wurde bereits oben erwähnt (vergl. S. 2068), dass dieser Körper bei der Behandlung mit Natriummethylat seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauscht, indem sich allerdings nicht der normale Trimethyläther, wohl aber die normale Dimethylcyanursäure bildet. Nachdem man beobachtet hatte, dass sich der normale Methyläther durch die Einwirkung von Natriumäthylat in den normalen Aethyläther verwandelt, konnte man kaum bezweifeln, dass sich das normale Trimethylsulfocyanurat mittelst Natriumäthylat direct in das normale Aethylcyanurat oder wenigstens in die normale Diäthylcyanursäure werde verwandeln lassen. Der Versuch hat denn auch diese Voraussetzung in erwünschter Weise bestätigt.

Kocht man äquivalente Mengen von Trimethylsulfocyanurat (1 Mol.) und Natriumäthylat (3 At.) mit überschüssigem Aethylalkohol

---

[1]) Purdie, diese Berichte (R.) XVIII, 536.

10 Minuten am Rückflusskühler, so hat sich der Methyläther vollständig gelöst, und man erhält nunmehr nach dem Abblasen des Alkohols bei möglichst niedriger Temperatur alsbald das bei 30° schmelzende normale Triäthylcyanurat. Das abgeschiedene Methylmercaptan bleibt als Natriumsalz im Wasser gelöst.

Beim Studium der Umwandlung des normalen Triäthyläthers in den Isoäther sind mehrfach schöne Krystalle des letzteren erhalten worden, welche Hr. Dr. Fock gemessen hat. Hier die Beschreibung, welche ich seiner Güte verdanke.

Isotriäthylcyanurat.

Aus Alkohol krystallisirt. Schmelzpunkt 95°.

»Rhombisch:

$$a : b : c = 0.9719 : 1 : 0.9325.$$

Beobachtete Formen: $b = \infty\breve{P}\infty$ (010), $m = \infty P$ (110), $n = \infty\bar{P}2$ (210), $q = \breve{P}\infty$ (011), $q_1 = {}^1/_2\breve{P}\infty$ (012), $r = \bar{P}\infty$ (101).

Kleine, farblose Krystalle von prismatischem Habitus und mit gut spiegelnden Flächen.



	beobachtet	berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	$= 88^0\ 22'$	—
$q : q = 011 : 0\bar{1}1$	$= 86^0\ —'$	—
$n : n = 210 : 2\bar{1}0$	$= 51^0\ 47'$	$51^0\ 50'$
$q_1 : q_1 = 012 : 0\bar{1}2$	$= 49^0\ 54'$	$50^0\ —'$
$r : r = 101 : \bar{1}01$	$= 87^0\ 37'$	$87^0\ 38'$
$q : m = 011 : 110$	$= 61^0\ 35'$	$61^0\ 37'$
$q : n = 011 : 210$	$= 72^0\ 31'$	$72^0\ 16'$
$q_1 : m = 012 : 110$	$= 73^0\ 15'$	$73^0\ 15'$
$q_1 : n = 012 : 210$	$= 79^0\ 26'$	$79^0\ 21'$
$r : m = 101 : 110$	$= 60^0\ 24'$	$60^0\ 14'$
$r : n = 101 : 210$	$= 51^0\ 36'$	$51^0\ 29'$

Spaltbarkeit vollkommen nach b (010).

Optische Axenebene = Basis (001).

Erste Mittellinie = Axe b.

2 E = circa 60°.

Dispersion $\varrho > v$.

Die Substanz ist schon früher von Nicklès [1]) und von Rammelsberg [2]) beschrieben worden.«

---

[1]) Nicklès, Compt. rend. des travaux de chimie par Laurent et Gerhardt 1849, 353.

[2]) Rammelsberg, Handbuch der krystallographischen Chemie II, 252.

Normale Diäthylcyanursäure.

Sie ist bereits von Mulder und Ponomareff erhalten worden, welche sie durch Behandlung des Triäthyläthers beziehungsweise mit Natriumhydroxyd oder Barytwasser dargestellt haben. Ich habe mich ebenfalls mit dieser Substanz beschäftigt. Für meine Versuche wurde sie mehrfach durch längeres Kochen des normalen Aethers mit Barytwasser, Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Zerlegung des Barytsalzes mit Salzsäure dargestellt. Ich fand es indessen bequemer, sie aus dem normalen Trimethylcyanurat oder der entsprechenden Schwefelverbindung durch Behandlung mit Natriumäthylat zu gewinnen.

Verdampft man bei der eben beschriebenen Umwandlung des normalen Methylcyanurats oder der entsprechenden Schwefelverbindung in den Triäthyläther die Lösung des Reactionsproductes auf dem Wasserbade oder nimmt man statt der oben angegebenen Verhältnisse etwas mehr Natrium, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser kein Triäthyläther mehr aus; dieser hat eine Aethylgruppe verloren, und ist in die normale Diäthylcyanursäure übergegangen, welche in Form des Natriumsalzes in der Flüssigkeit gelöst ist. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure fällt die Säure aus; sie ist ziemlich löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol, noch schwerer in Aether. Aus Wasser krystallisirt sie in dicken Tafeln. Sie ist leicht löslich in Ammoniak und Natriumhydroxyd schon in der Kälte und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. Durch Kochen mit Natriumhydroxyd, ebenso mit Säuren, wird sie in Alkohol und Cyanursäure verwandelt. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche der Formel

$$(C{\equiv}N)_3(OC_2H_5)_2OH = C_7H_{11}N_3O_3$$

entsprechen. Diese Formel verlangt 45.40 pCt. Kohlenstoff und 5.94 pCt. Wasserstoff; gefunden wurden 44.93 Kohlenstoff und 6.01 Wasserstoff.

Das Silbersalz der normalen Diäthylcyanursäure ist ein gelatinöser Niederschlag. Durch ammoniakalische Kupferlösung entsteht ein rosafarbiges Kupfersalz, minder leicht und minder schön, als das der Cyanursäure. In dieser Beziehung weicht meine Beobachtung von derjenigen Mulder's ab, nach welcher ein solches Salz nicht gebildet werden soll.

Dagegen ist es auch mir wie dem letztgenannten Forscher nicht gelungen, die Diäthylcyanursäure von constant bleibendem Schmelzpunkt zu erhalten. Wie oft die Säure umkrystallisirt wurde, der Schmelzpunkt variirte zwischen 160 und 180°. Nach den in der Methylreihe gesammelten Erfahrungen, hat diese Erscheinung nichts Befremdliches. Die normale Diäthylcyanursäure zerlegt sich unter dem Einfluss

der Wärme. Was die Erscheinungen, unter denen diese Zerlegung stattfindet, und die Producte anlangt, welche sich in derselben bilden, so darf ich auf das verweisen, was ich über die analoge Reaction in der Methylreihe gesagt habe. (Vergl. S. 2069.) Auch in diesem Falle geht die normale Säure fast vollständig in die Isosäure über, indem gleichzeitig eine kleine Menge Triäthylisoäther und etwas Aethylcyanat entstehen. Die Diäthylisocyanursäure ist dieselbe, welche man aus den Versuchen von Habich und Limpricht, sowie von Wurtz bereits kennt. Die neben einander entstehenden Producte wurden durch Behandlung mit Ammoniak getrennt. Der unlösliche Theil gab sich durch die Bestimmung des Schmelzpunktes (95°) als Triäthylisoäther zu erkennen. Die Säure, welche aus der Ammoniaklösung durch Essigsäure in krystallinischen Blättchen gefällt wurde, zeigte den Schmelzpunkt 173°, denselben, welchen Habich und Limpricht ihrer Säure beilegen. Die Isosäure ist etwas schwerer löslich als die normale Säure; sie bildet ein rosarothes Cuprammoniumsalz *fast ebenso* leicht wie die Cyanursäure. Das Silbersalz ist krystallinisch. Beim Schmelzen mit Alkali entstehen Kohlensäure und Aethylamin. Dies sind aber die Eigenschaften der Diäthylisocyanursäure, wie sie von Habich und Limpricht beschrieben werden.

Ich habe indessen, um in dieser Beziehung sicher zu gehen, die Diäthylisocyanursäure nochmals dargestellt, und zwar nach dem von Wurtz[1]) angegebenen Verfahren durch Destillation des Monoäthylharnstoffs, welche genau so ausgeführt wurde, wie die des Monomethylharnstoffs (vergl. S. 2070). Die aus der normalen Diäthylcyanursäure entstehende Isosäure ist mit der so gewonnenen unzweifelhaft identisch.

Die Krystalle derselben sind von Hrn. Dr. Fock gemessen worden.

Isodiäthylcyanursäure.

Aus Wasser krystallisirt. Schmelzpunkt 173°.

»Hexagonal-rhomboëdrisch-tetartoëdrisch:

$$a : c = 1 : 0.6271.$$

Beobachtete Formen: $m = \infty P 2$ $(11\bar{2}0)$, $r = \varkappa\pi$ $(10\bar{1}1)$, $s = 2R\,{}^4/_5\,\varkappa\pi$ $(10.\bar{9}.\bar{1}.4)$.

Die Krystalle bilden sehr kleine Nadeln, von denen einzelne an beiden Enden Flächen zeigten, so dass hinsichtlich der Art der Tetartoëdrie kein Zweifel aufkommen kann. Das primäre Rhomboeder wurde nur an einem Individuum beobachtet.

---

[1]) Wurtz, a. S. 2070 a. O.

	beobachtet	berechnet
$\varsigma : \varsigma = \varkappa\pi(1.9.\bar{1}0.4) : \varkappa\pi(10.\bar{9}.\bar{1}.4)$	$= 81^0\,31'$	—
$m : \varsigma = \varkappa\pi(11\bar{2}0) : \varkappa\pi(1.9.\bar{1}0.4)$	$= 42^0\,10'$	$42^0\,15'$
$m : \varsigma = \varkappa\pi(2\bar{1}\bar{1}0) : \varkappa\pi(1.9.\bar{1}0.4)$	$= 75^0\,40'$	$75^0\,43'$
$m : \varsigma = \varkappa\pi(\bar{1}2\bar{1}0) : \varkappa\pi(1.9.\bar{1}0.4)$	$= 60^0\,29'$	$60^0\,26'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materiales nicht durchführbar.«

Diäthyläther der normalen Amidocyanursäure.

Wie bereits oben bemerkt worden ist, hatten wir, Olshausen und ich, in unseren Versuchen, bei denen nur das gasförmige Chlorcyan zur Verwendung kam, den leicht schmelzbaren normalen Triäthyläther nicht erhalten. Dagegen war als constantes Zersetzungsproduct — offenbar durch nicht vollkommenen Ausschluss von Wasser bedingt — die diäthylirte Amidocyanursäure aufgetreten. Diese Verbindung wurde besonders leicht erhalten, wenn das Rohproduct der Reaction (unreines normales Triäthylcyanurat) einige Stunden mit Ammoniak in Berührung blieb. Der Körper stellte zarte weisse Prismen dar, welche bei 97° schmelzen. Dieser Schmelzpunkt erhielt sich auch bei mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser constant. Die Analyse der Verbindung, welche auch in Alkohol und selbst in warmem Aether löslich ist, führte zu der Formel

$$(C{\equiv}N)_3(OC_2H_5)_2NH_2 = C_7H_{12}N_4O_2,$$

für welche man durch die Untersuchung der entsprechenden Methylverbindung vorbereitet war. Dieser Formel entsprechen folgende Werthe:

	Theorie		Versuch		
C_7	84	45.65	45.59	45.57	—
H_{12}	12	6.52	6.77	6.86	—
N_4	56	30.43	—	—	30.11
O_2	32	17.40	—	—	—
	184	100.00			

Das Amidodiäthylcyanurat verhält sich in jeder Beziehung analog der entsprechenden Methylverbindung, auf deren Beschreibung ich verweisen darf (vergl. S. 2073). Ich will nur noch die Analyse einiger Silbersalze anführen, die in ihrer Ausführlichkeit allerdings aus einer Periode stammen, in der man in die hier vorliegende Körpergruppe noch nicht den sicheren Einblick hatte, welcher heute erlangt ist.

Versucht man es, den Amidoäther in eine Silberverbindung überzuführen, so erkennt man alsbald, dass sich je nach den Umständen

verschiedene Silbersalze bilden: alle Additionsproducte des Aethen mit Silbernitrat. Fällt man die wässerige Lösung des Amidoäthen mit Silbernitrat, löst die krystallinische Fällung in Alkohol und schlägt sie aus dieser Lösung mit Aether wieder nieder, so erhält man eine bei 175 bis 177° schmelzende Verbindung von 1 Mol. Aether und 1 Mol. Silbernitrat.

Der Formel

$$(C\equiv\equiv N)_3 (O C_2 H_5)_2 N H_2 . Ag NO_3 = C_7 H_{12} N_5 O_5 Ag$$

entsprechen folgende Werthe

		Theorie		Versuch	
C_7	84	23.73	23.57	—	—
H_{12}	12	3.39	3.55	—	—
N_5	70	19.77	—	—	—
O_5	80	22.60	—	—	—
Ag	108	30.51	—	30.60	30.57
	354	100.00			

Fällt man dagegen die Lösung des Amidoäthers in Salpetersäure mit Silbernitrat, so erhält man einen bald krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher aus Wasser umkrystallisirt werden kann. Er schmilzt schon in der Nähe von 100°. Das Salz ist eine Verbindung von 2 Mol. Aether mit 1 Mol. Silbernitrat.

Die Formel:

$$2 [(C\equiv\equiv N)_3 (O C_2 H_5)_2 N H_2] Ag NO_3$$

verlangt 20.07 pCt. Silber und 23.42 pCt. Stickstoff; gefunden wurden 20.57 pCt. Silber und 23.7 pCt. Stickstoff.

Aethyläther der normalen Diamidocyanursäure.

Wird der Diäthyläther der Amidocyanursäure lange Zeit unter Druck mit Ammoniak digerirt, so erleidet er dieselben Umbildungen wie die entsprechende Methylverbindung: wieder werden schliesslich Melamin und selbst weitere Abkömmlinge desselben gebildet. Zwischen dem Diäthyläther der Amidocyanursäure und dem Melamin liegt aber noch ein Zwischenproduct, der Aethyläther einer Diamidocyanursäure, $(C\equiv\equiv N)_3 (O C_2 H_5)_2 N H_2$, $(C\equiv\equiv N)_3 (O C_2 H_5)(N H_2)_2$, $(C\equiv\equiv N)_3 (N H_2)_3$, welches bei diesen Versuchen ebenfalls erhalten worden ist. Eine Lösung des Diäthyläthers war längere Zeit mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit stehen geblieben; es hatten sich Krystalle abgesetzt, welche, wie der Schmelzpunkt, der um etwa 100° gestiegen war, alsbald zeigte, kein Diäthyläther mehr sein konnten. Die Krystalle schmolzen zwischen 190—200°; auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol konnte kein anderer Schmelzpunkt erzielt werden. Man hatte

es also wieder mit einer nicht ganz rein schmelzenden Substanz zu thun. Sie wurde nichtsdestoweniger analysirt. Obwohl der Stickstoff etwas hoch gefunden wurde, so weist doch das Ergebniss der Analyse unzweideutig auf den Aethyläther einer Diamidocyanursäure hin. Der Formel

$$(C\equiv\equiv N)_3(O C_2H_5)(N H_2)_2 = C_5H_9N_5O$$

entsprechen folgende Werthe:

		Theorie	Versuch	
C_5	60	38.71	39.06	—
H_9	9	5.81	6.01	—
N_5	70	45.16	—	46.69
O	16	10.32	—	—
	155	100.00		

Die salpetersaure Lösung der Verbindung giebt mit Silbernitrat eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung; sie ist nicht weiter untersucht worden, dagegen wurde noch ein Platinsalz analysirt, welches sich gebildet, als man die salzsaure Lösung der Verbindung mit Platinchlorid über Schwefelsäure hatte verdunsten lassen. Die krystallinische Verbindung wurde durch Wasser augenblicklich zerlegt, liess sich aber mit Alkohol waschen. Die Analyse führte zu der Formel

$$2[(C\equiv\equiv N)_3(O C_2H_5)(NH_2)_2 H Cl]PtCl_4,$$

welche 27.05 pCt. Platin verlangt; gefunden wurden 26.90 und 26.97 pCt.

Mit den Cyanuraten der übrigen Reihen habe ich kaum gearbeitet; ich will nur noch kurz einige Beobachtungen anführen, welche in der Propyl-, Amyl- und schliesslich in der Phenylreihe angestellt worden sind.

Versuche in der Propylreihe.

Beim Eintragen von Cyanurchlorid in eine propylalkoholische Lösung von Natriumpropylat wiederholen sich die Erscheinungen, welche in der Methyl- und Aethylreihe wahrgenommen werden. Versetzt man das Reactionsproduct nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich ein schweres Oel aus, welches bei einer Temperatur von 0° zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die Krystalle, welche schon bei mittlerer Temperatur wieder schmelzen, sind das normale Propylcyanurat. Beim Kochen mit Salzsäure lieferten sie Propylchlorid und Cyanursäure.

Der Körper lässt sich unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren; es entwickelt sich viel Cyanat und das continuirlich steigende Thermometer zeigt eine tiefgreifende Veränderung an. Vermindert man aber den Druck auf 76 mm, so destillirt das Cyanurat bei 220°

ohne wesentliche Zersetzung, wenigstens erstarrt die dicke Flüssigkeit nach wie vor in Eiswasser zu Krystallen. Erhitzt man das normale Cyanurat längere Zeit am Rückflusskühler, so wird es unter Entwickelung von Cyanatgeruch schliesslich in eine harzige, nicht mehr zum Krystallisiren zu bringende Masse verwandelt. Dass hier die Umwandlung in die Isoverbindung erfolgt ist, lässt sich leicht nachweisen. Diese Masse kann mit Säuren und Alkalien behandelt werden, ohne in Cyanursäure überzugehen. Mit Alkali geschmolzen liefert sie Propylamin, welches durch eine Platinbestimmung identificirt wurde. Das Platinsalz enthält 36.88 pCt. Platin, gefunden wurden 36.97 pCt.

Versuche in der Amylreihe.

Die Amylkörper sind auch nicht mehr näher untersucht worden. Ich habe dem, was wir, Olshausen und ich, früher beobachtet haben, nur hinzuzufügen, dass sich die Reaction ungleich leichter vollzieht, wenn man statt Chlorcyan, welches in unseren Versuchen zur Anwendung gelangte, den Versuch mit Cyanurchlorid anstellt. Die Reaction zwischen Natriumamylat und Cyanurchlorid findet unter lebhafter Wärmeentwicklung statt. Auf Wasserzusatz scheidet sich der normale cyanursaure Amyläther als schweres Oel aus, welches nicht zur Krystallisation zu bringen war. Wie die entsprechende Propylverbindung lässt sich dieser Aether nicht ohne tiefgreifende Zersetzung destilliren, wobei sich der stechende Geruch nach Amylcyanat entwickelt.

Es lässt sich nicht bezweifeln, dass sich hierbei der normale Aether, theilweise wenigstens, in die Isoverbindung verwandelt. Es sind aber keine besonderen Versuche mehr in dieser Richtung angestellt worden.

Versuche in der Phenylreihe.

Die Versuche führten genau zu demselben Ergebnisse, welches wir, Olshausen und ich, bei unseren Versuchen über die Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumphenylat erhalten hatten. Nur erfolgt die Reaction bei Anwendung von Cyanurchlorid mit grösserer Energie, so dass sich das Phenol durch die bei dem Eintragen des Cyanurchlorids entwickelte Wärme flüssig erhält. Nach vollendeter Einwirkung behandelt man das Reactionsproduct zunächst zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser, dann mit Alkali, in dem sich das überschüssige Phenol auflöst. Es bleibt eine krystallinische Materie zurück, welche man nur mit Wasser zu waschen und aus heissem Eisessig, in dem sie ziemlich leicht, oder aus heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, umzukrystallisiren braucht.

So gewonnen, stellt das normale Triphenylcyanurat verfilzte, seidenglänzende Nadeln dar, welche den Schmelzpunkt 224°, den wir auch früher beobachtet haben, zeigen. Der Körper wurde überdies durch die Analyse identificirt. Der Formel

$$(C\equiv N)_3(OC_6H_5)_3 = C_{21}H_{15}N_3O_3$$

entsprechen folgende Werthe:

		Theorie	Versuch
C_{21}	252	70.58	69.99
H_{15}	15	4.20	4.47
N_3	42	11.76	—
O_3	48	13.46	—
	357	100.00	

Das normale Phenylcyanurat ist eine sehr stabile Verbindung. Bei der Destillation entwickelt sich zwar lebhaft der Geruch nach Phenylcyanat, aber die grössere Menge des normalen Aethers geht unzersetzt über. Es ist mir bisher nicht gelungen, diesen Körper durch die Einwirkung der Wärme in das isomere Isocyanurat vom Schmelzpunkt 270° zu verwandeln, welches ich ursprünglich[1]) aus Triphenylisomelamin und noch neuerdings[2]) durch Polymerisation des Phenylcyanats mittelst Natriumacetat erhalten habe. Auch der Behandlung mit Säuren und Alkalien setzt es grossen Widerstand entgegen. Man kann es mit diesen Agentien längere Zeit kochen, ohne dass eine Veränderung beobachtet wird. Ich habe mich vergeblich bemüht, eine Diphenylcyanursäure aus demselben darzustellen. Mit Salzsäure unter Druck auf 180° erhitzt, zerfällt das Triphenylisocyanurat in Phenol und Cyanursäure.

Bei Anstellung der vorstehend beschriebenen Versuche, welche geraume Zeit in Anspruch genommen haben, bin ich von den HHrn. Dr. O. Rhousopoulos und Dr. E. A Wülfing auf's Eifrigste unterstützt worden. Es ist mir ebenso Pflicht wie Bedürfniss, diesen geschickten jungen Chemikern für ihre verständnissvolle Mitwirkung bei dieser Arbeit meinen lebhaften Dank auszusprechen.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte III, 260.
[2]) Derselbe, ebendas. XVIII, 764.

434. A. W. Hofmann: Nachträgliches über das chlorirte Methylisocyanurat und die Constitution der Cyanursäuren.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I No. DCLI.]

(Eingegangen am 7. Juli.)

Versuche über die Sulfocyanursäure und die alkylirten Melamine, welche der Gesellschaft vor einigen Monaten mitgetheilt worden sind[1]), hatten mich zu Betrachtungen über die Natur der Cyanursäure und des Melamins, zumal zur Erörterung der Frage geführt, ob diese Körper als normal zusammengesetzt oder aber als Isoverbindungen aufzufassen seien. Ich war im Gegensatz zu der Auffassung, welche während der letzten Jahre mehr und mehr Eingang gefunden hatte, zu der Ansicht gelangt, dass die genannten Verbindungen als von normaler Zusammensetzung zu betrachten seien.

Seitdem haben sich auch andere Forscher mit dieser Frage beschäftigt. Ponomareff[2]) und Claësson[3]), welche derselben Frage auf experimentalem Wege näher getreten sind, gelangen ohne Bedenken zu der von mir vertretenen Auffassung; Rathke[4]), welcher die Frage mehr vom theoretischen Standpunkte aus erörtert hat, kann sich einiger Zweifel nicht erwehren.

Rathke macht von Neuem auf die Thatsache aufmerksam, dass sich manche Umbildungen, welche in der Cyanursäuregruppe beobachtet werden, einfacher erklären lassen, wenn man diese Säure und das Melamin nicht als normale, sondern als Isoverbindungen auffasst. Dies kann nicht bezweifelt werden. Wäre dem nicht so, so würde die Streitfrage niemals aufgetaucht sein. Wie die Dinge liegen, müssen sich die Anhänger der einen wie der andern Auffassung, um diese Umbildungen verständlich zu machen, zu der Annahme verstehen, dass die Elementaratome in den genannten Verbindungen, wenn letztere mit anderen Körpern in Berührung kommen, eine Umlagerung erfahren.

Rathke ist nun der Meinung, dass man Angesichts dieser Verhältnisse beiden für die Cyanursäure sowohl als für das Melamin in Anwendung gekommenen Formeln



und



[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2781.
[2]) Ponomareff, diese Berichte XVIII, 3261.
[3]) Claësson, Journ. pr. Chem. XXX, 116.
[4]) Rathke, diese Berichte XVIII, 3102.

gleiche Berechtigung zuerkennen müsse, und macht daher den Vorschlag, dass man sich beider Formeln unbedenklich nebeneinander bedienen solle.

Was diesen letzteren Vorschlag anlangt, so bin ich ganz mit demselben einverstanden, wenn man mit diesen Formeln nichts anderes als die Thatsache zum Ausdruck bringen will, dass Cyanursäure und Melamin unter gewissen Umständen Abkömmlinge liefern, deren Entstehung sich am einfachsten übersehen lässt, wenn man die Elemente in den Mutterverbindungen als im Sinne der beiden ersten Formeln gelagert annimmt, während die Umwandlungen, welche die genannten Verbindungen unter anderen Umständen erleiden, eine befriedigendere Erklärung finden, wenn man sich die Elementaratome in der Anordnung denkt, welche die beiden anderen Formeln veranschaulichen. Wer sich aber in dieser Weise mit der Sache abfindet, muss in der Frage nach der Constitution der Cyanursäure und des Melamins ein unlösbares Räthsel erblicken.

Sollte nun aber der Versuch, dieses Räthsel zu lösen, wirklich ein so ganz aussichtsloser sein? Niemand wird leugnen wollen, dass sich die Elemente in den fertigen Moleculen der Cyanursäure sowohl wie des Melamins in einer ganz bestimmten und, so lange dieselben physikalischen Bedingungen fortdauern, unverändert bleibenden Anordnung befinden müssen. Nun besitzen wir für die Erkenntniss dieser Anordnung im Augenblick kaum einen anderen Anhaltspunkt als das Studium der Bildung und Umsetzung dieser Molecule. Ergäbe sich nun bei diesem Studium, dass von diesen Bildungs- und Umsetzungsprocessen ebenso viele für die eine, wie für die andere Auffassung der Cyanursäure und des Melamins sprächen, so würde man allerdings dem Ziele nicht näher gekommen sein. Fände man aber, dass sich die Mehrzahl dieser Processe am einfachsten unter Annahme der einen Anordnung dieser Elemente erklären liessen, so dürfte man meiner Ansicht nach nicht anstehen, dieser Annahme vor der anderen den Vorzug zu geben. Diese Bildungen und Umbildungen, welche im Sinne der entgegengesetzten Auffassung verlaufen, würden dann durch Annahme von Atomverschiebungen im Molecul zu erklären sein, welche sich in der betreffenden Reaction vollziehen.

Indem ich in diesem Sinne, was über Bildung und Umwandlung von Cyanursäure und Melamin festgestellt ist, in Erwägung zog, kam ich zu der Ansicht, dass Cyanursäure sowohl wie Melamin normal zusammengesetzte Verbindungen seien.

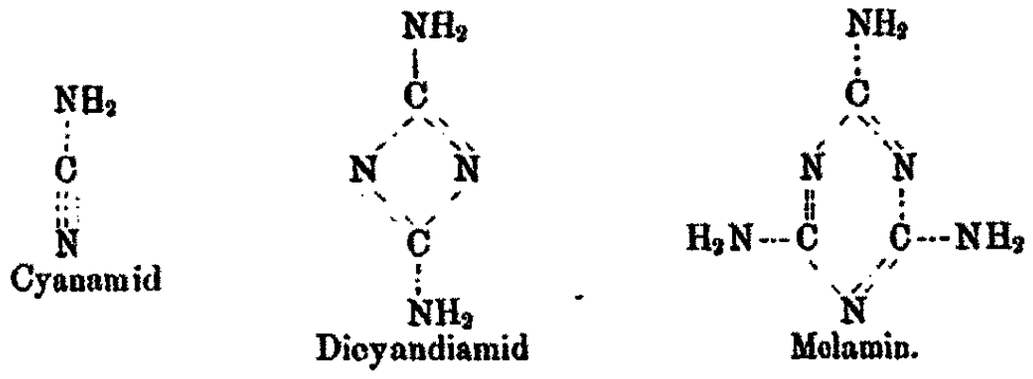
Für diese Ansicht schienen mir zumal zahlreiche Uebergänge von Verbindungen, deren normale Constitution allgemein anerkannt ist, in unzweifelhafte Isokörper zu sprechen, welche ohne alle Mitwirkung

fremder Substanzen ganz allein durch Steigerung der Temperatur erfolgen.

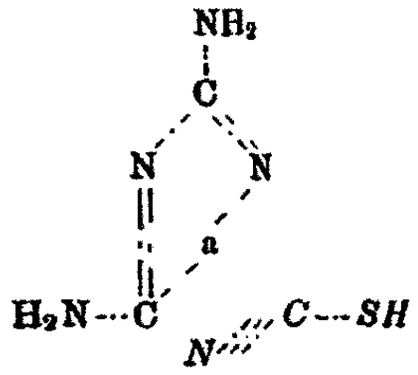
Meine auf diese Weise zu Stande gekommene Ansicht entspricht den Erfahrungen, welche zur Zeit vorliegen. Es bleibt abzuwarten, ob sie bei dem Fortschritt der Wissenschaft im Lichte neuentdeckter Thatsachen gewinnen oder verlieren werde.

Rathke hat in seiner Abhandlung auf mehrere Reactionen aufmerksam gemacht, welche seiner Meinung nach der Annahme einer normalen Constitution ganz besonders ungünstig sind.

Die eine der von ihm angeführten Reactionen, nämlich die Umwandlung des Dicyandiamids mittelst Schwefelblausäure in Thioammelin scheint mir nun aber in der That — und dieselbe Ansicht hat auch bereits Claësson ausgesprochen — viel leichter verständlich, wenn man das Melamin, beziehungsweise Ammelin und Ammelid, als normale Verbindungen auffasst. Wer dem Cyanamid und dem Melamin eine normale Constitution beilegt, wird sich nur schwer entschliessen, in dem zwischen beiden liegenden Dicyandiamid eine andere Atomlagerung anzunehmen.



Lässt man aber diese Formel gelten, so ist nichts einfacher als der Uebergang in Thioammelin, wie sich aus folgendem Schema ergiebt:



Das Dicyandiamid braucht sich in der That nur bei a zu öffnen, um den Elementen der Schwefelblausäure den Eintritt in das Molecul zu gestatten. Man hat nicht einmal dem Wasserstoff eine Wanderung von einem Atom Stickstoff zu dem andern zuzumuthen, welche ihm nach Rathke's Auffassung nicht erspart bleibt.

Ueberdies hat Claëssen dasselbe Thioammelin in einer Reaction, nämlich durch Einwirkung von Diamidocyanurchlorid auf Kaliumsulfhydrat gewonnen, welche an Durchsichtigkeit nichts zu wünschen übrig lässt. Die Umwandlung des Dicyandiamids in Thioammelin wird daher wahrscheinlich von Vielen als eine willkommene Bestätigung ihrer Ansicht, dass die genannte Verbindung eine normale Constitution habe, aufgefasst werden.

Grössere Schwierigkeiten würde allerdings die Ueberführung des Dicyandiamids durch Kohlensäure und Ammoniak in Melanurensäure bereiten. Allein es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Identität der Dicyandiamidocarbonsäure mit der auf anderem Wege erhaltenen Melanurensäure von ihrem Entdecker [1]) selbst noch keineswegs als endgültig festgestellt betrachtet wird.

Damit soll nun aber gewiss nicht behauptet werden, dass man nicht noch auf manche neue Reactionen stossen wird, in denen man über die Nothwendigkeit der Annahme von Atomverschiebungen nicht hinwegkommt. Eine solche Reaction habe ich in der That bei Fortsetzung der Arbeit über die Constitution der Cyanursäure selber aufgefunden. In dem letzten Theile dieser Arbeit [2]) wird einiger noch nicht zum Abschlusse gekommener Versuche gedacht, deren Ergänzung ich nicht schuldig bleiben möchte.

Um weitere Anhaltspunkte für die Beantwortung der Frage, ob die Cyanursäure den normalen oder den Isoäthern entsprechend zusammengesetzt sei, zu gewinnen, hatte ich das Verhalten der drei Verbindungen unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids studirt und gefunden, dass die Cyanursäure und der normale Methyläther eine völlig analoge Umbildung erleiden, indem sich neben Cyanurchlorid und Phosphoroxychlorid in dem einen Falle Salzsäure, in dem anderen Methylchlorid entwickelt.

$$\left[C\begin{smallmatrix}OH\\ \\N\end{smallmatrix}\right]_3 + 3PCl_5 = \left[C\begin{smallmatrix}Cl\\ \\N\end{smallmatrix}\right]_3 + 3POCl_3 + 3HCl.$$

$$\left[C\begin{smallmatrix}OCH_3\\ \\N\end{smallmatrix}\right]_3 + 3PCl_5 = \left[C\begin{smallmatrix}Cl\\ \\N\end{smallmatrix}\right]_3 + 3POCl_3 + 3CH_3Cl.$$

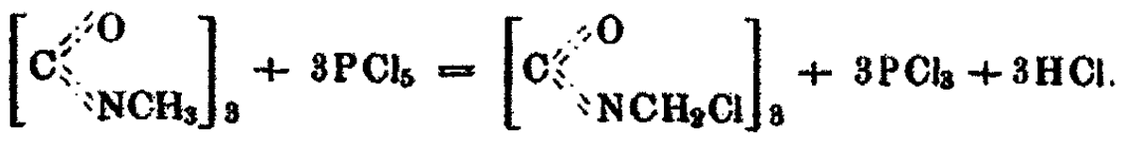
Ganz anders das Verhalten des Methylisoäthers: unter dem Einflusse des Phosphorpentachlorids entsteht aus demselben weder Phosphoroxychlorid, noch Cyanurchlorid, noch Chlormethyl, sondern Phos-

---

[1]) Bamberger, diese Berichte XVI, 1074.

[2]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2798.

phortrichlorid, Salzsäure und ein krystallinisches Product, welches ich als dreifach chlorirtes Methylisocyanurat ansprechen zu dürfen glaubte.



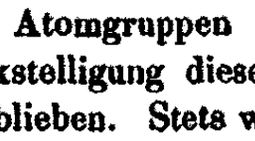
Eine vorläufige Analyse, bemerkte ich damals, bedürfe weiterer Bestätigung.

Dieser schön krystallisirte Körper ist seitdem in grösserer Menge dargestellt worden, und es hat sich bei Wiederholung der Analyse in der That die oben gegebene Zusammensetzung unzweifelhaft als die richtige herausgestellt.

Man erhält die trichlorirte Verbindung am besten, wenn man den Trimethylisocyanursäureäther (3 g) mit Phosphorpentachlorid (12 g) im Einschlussrohr 6—8 Stunden lang auf eine Temperatur von 220° bis 230° erhitzt. Nach dem Erkalten enthält die Röhre meist eine Flüssigkeit, welche von einer reichlichen Krystallisation durchsetzt ist. Zuweilen ist der ganze Röhreninhalt zähflüssig und wird erst bei Berührung mit einem Glasstabe krystallinisch. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit ist nahezu reines Phosphortrichlorid; sie zeigt den constanten Siedepunkt 78°; Phosphoroxychlorid ist in derselben nicht vorhanden, dagegen enthält sie eine kleine Menge einer widerlich riechenden, das Auge zu Thränen reizenden Substanz, welche bei der Destillation als ein zähes Harz zurückbleibt; sie ist nicht weiter untersucht worden.

Den Krystallen hängt noch etwas Phosphorchlorid an, von dem sie durch Waschen mit Wasser getrennt werden. 3 g Trimethyläther lieferten in der Regel etwa 4 g dieses Rohproductes, der oben gegebenen Gleichung entsprechend hätten 4.8 g erhalten werden müssen. Es wurden also mehr als 83 pCt. der theoretischen Ausbeute gewonnen. Das krystallinische Rohproduct wird durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Hierbei werden die Anfangs ziemlich leicht löslichen Krystalle schwerer löslich, ein Beweis, dass ihnen noch Verunreinigungen anhingen. Gleichzeitig nimmt der Körper mehr und mehr den Charakter einer einheitlichen Substanz an; an Stelle der zunächst etwas verworrenen Krystallisation sind schliesslich dünne sechsseitige Blättchen getreten. Nach viermaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte die Substanz den constant bleibenden Schmelzpunkt 184°; früher hatte ich denselben bei 164° gefunden. Die Verbindung ist auch in Aether, Eisessig, Chloroform, Benzol und Nitrobenzol leicht löslich; von Ligroïn und Wasser wird sie nur in geringer Menge aufgenommen.

Zur Feststellung der Formel wurden Stickstoff und Chlor in dem bei 100° getrockneten Körper bestimmt. Die Ergebnisse der Analyse führen unzweideutig auf die einfache Formel



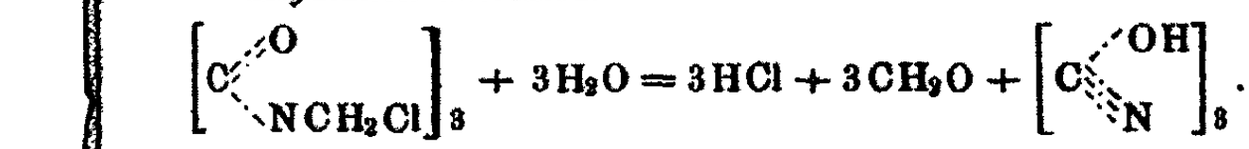
$= C_2H_2ClNO.$

	Theorie		Versuch	
C_2	24	26.23	—	—
H_2	2	2.18	—	—
Cl	35.5	38.80	38.61	—
N	14	15.30	—	15.36
O	16	17.49	—	—
	91.5	100.00		

Es braucht indessen wohl kaum angedeutet zu werden, dass hier nicht ein einfach chlorirter Cyansäureäther, sondern ein dreifach chlorirter Cyanursäureäther vorliegt. Der Körper siedet ohne Zersetzung bei einer weit über 300° liegenden Temperatur. Das Destillat erstarrt öfters zu einer durchsichtigen, an das Metastyrol erinnernden spröden, in Wasser untersinkenden Masse, welche aber bei Berührung mit Alkohol schnell wieder krystallinisch wird und den unveränderten Schmelzpunkt 184° zeigt.

Die Frage lag nahe, ob sich das Chlor in dem neuen Körper durch einwerthige Atomgruppen werde ersetzen lassen. Versuche, welche zur Bewerkstelligung dieses Ersatzes angestellt wurden, sind jedoch erfolglos geblieben. Stets wird die Seitenkette von dem Cyanurkern losgelöst, und man gelangt schliesslich zur Cyanursäure.

Am einfachsten gestaltet sich die Umbildung unter dem Einflusse des Wassers. Im Einschlussrohre mit Wasser auf 100° erhitzt, lieferte der chlorirte Körper Salzsäure, Methylaldehyd und Cyanursäure, welche sich in Krystallen ausschied.



Der Methylaldehyd liess sich sofort beim Oeffnen des erkalteten Rohres am Geruche erkennen; er wurde ferner durch Herstellung des Silberspiegels, sowie schliesslich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung und Zusatz von Salzsäure nachgewiesen, wodurch alsbald der charakteristische krystallisirte Sulfaldehyd vom Schmelzpunkt 216° entstand, den ich schon früher[1]) aus dem Methylaldehyd gewonnen habe. Die auf diese Weise entstandene Cyanur-

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 152.

säure stimmte in jeder Beziehung mit der altbekannten überein; sie gab die violette Kupferverbindung und das schwerlösliche tertiäre Natriumsalz. Ueberdies wurde noch eine Stickstoffbestimmung ausgeführt. Man fand 32.11 pCt. Stickstoff, die Theorie verlangt 32.56 pCt.

Die Vergleichung der aus dem chlorirten Aether gebildeten Cyanursäure mit der gewöhnlichen ist mit grosser Sorgfalt angestellt worden, denn ich gestehe offen, dass ich anfangs glaubte, eine andere Cyanursäure unter den Händen zu haben. Hier war in der That eine treffliche Gelegenheit für die Bildung einer Isocyanursäure gegeben. Ich habe aber mit dem besten Willen keinen Unterschied von der gewöhnlichen finden können. Auch werden diejenigen, welche in der Cyanursäure eine Isosäure erblicken, nicht ermangeln, die Bildung der Cyanursäure unter diesen Bedingungen als einen willkommenen Beweis für ihre Ansicht geltend zu machen. In der That liegt hier einer der Fälle vor, in denen sich die Bildung der Cyanursäure, als Isosäure gedacht, einfacher erklärt, als die der normalen. Nachdem sich die einwerthige Gruppe CH_2Cl unter dem Einflusse eines Wassermoleculs in der Form von Salzsäure und Methylaldehyd von dem Stickstoff losgelöst hat, ist von dem Wassermolecul noch ein Wasserstoffatom übrig, welcher ohne Weiteres die freigewordene Bindekraft des Stickstoffes sättigen könnte, wodurch eine Isocyanursäure zu Stande käme. Statt dessen muss dieses Wasserstoffatom, wenn die Cyanursäure normal zusammengesetzt ist, das an dem benachbarten Kohlenstoffatome haftende Sauerstoffatom in die Hydroxylgruppe verwandeln, indem durch gleichzeitig eintretende Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff das System wieder in's Gleichgewicht gebracht wird. Da indessen, wer der Cyanursäure normale Zusammensetzung vindicirt, unter allen Umständen Atomverschiebungen anerkennen muss, so kann es ihm Angesichts der Summe der Erscheinungen auf welche sich seine Ansicht stützt, auf eine mehr oder weniger nicht ankommen.

Ganz ähnlich wie vom Wasser wird der trichlorirte Aether vom Ammoniak zerlegt. Bei 100° im Einschlussrohr mit Ammoniak erhitzt, geht derselbe in Cyanursäure über, während neben Salmiak das salzsaure Salz einer Base entsteht, welche mit Goldchlorid ein schwerlösliches krystallinisches Doppelsalz liefert. Die in demselben enthaltene Base ist offenbar das Hexamethylentetramin, welches überall entsteht, wo Methylaldehyd mit Ammoniak zusammenkommt. Man versuchte die Base aus dem Goldsalze durch Schwefelwasserstoff zu gewinnen, erhielt aber, wie das ja auch nicht anders erwartet werden konnte, nur den bei 216° schmelzenden trimolecularen Methylsulfaldehyd, indem sich die Base in Gegenwart von freier Säure in Ammoniak und Methylaldehyd gespalten hatte, welcher alsdann in die polymere Schwefelverbindung übergegangen war.

Noch soll nicht unerwähnt bleiben, dass der trichlorirte Methyläther, nachdem man erkannt hatte, wie leicht er sich mit den Elementen des Wassers umsetzt, auch mit wasserfreien Agentien, z. B. mit Anilin behandelt worden ist. Die Einwirkung erfolgte schon bei gelindem Erwärmen und steigerte sich alsdann, selbst bei Anwendung verhältnismässig kleiner Mengen bis zu explosionsartiger Heftigkeit. Es entstanden harzige Producte, welche aus wasserfreien Lösungsmitteln nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Ward, um das unverbrauchte Anilin zu entfernen, eine Säure zugesetzt, so schied sich alsbald Cyanursäure ab, und neben dem überschüssigen Anilin gingen schwach basische Körper (Aldehydbasen) in Lösung, deren Eigenschaften nicht hinreichend charakteristisch erschienen, um zu einer näheren Untersuchung einzuladen.

Angesichts der erfolglosen Bemühungen, die Chloratome in dem chlorirten Methyläther durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, war nur wenig Aussicht vorhanden, dass es gelingen werde, die Methylgruppen des Trimethylisocyanurats in Aldehyd- oder gar in Carbonylgruppen überzuführen, ohne das Molecul des Aethers völlig zu zerstören. Der Versuch ist gleichwohl gemacht worden. Permanganat greift das Trimethylisocyanurat in wässeriger Lösung nur äusserst langsam an. Etwas schneller, aber immer noch langsam genug, wirkt dasselbe bei Gegenwart freien Alkalis. Als man nach mehrstündigem Kochen keine Wirkung mehr beobachtete, wurde noch vorhandenes Permanganat durch Kochen mit Alkohol zerstört, die Flüssigkeit mit Essigsaure neutralisirt, wobei viel Kohlensäure entwich, und eingedampft. Sie liefert auf Zusatz von Silbernitrat ein krystallinisches, aber noch sehr unreines Silbersalz. Beim Behandeln desselben mit Salzsäure oder Schwefelwasserstoff entstand eine Flüssigkeit, welche beim Eindampfen Krystalle absetzte, theilweise löslich, theilweise unlöslich in Ammoniak. Der unlösliche Theil erwies sich als unangegriffener Trimethyläther. Was sich in Ammoniak gelöst hatte, wurde nach dem Ausfällen mit Salzsäure durch Beobachtung des Schmelzpunkts und Darstellung des charakteristischen Kupfersalzes als Dimethylisocyanursäure erkannt.

Nicht erfolgreicher war der Versuch das Trimethylisocyanurat mittelst Salpetersäure zu oxydiren. Durch Kochen selbst mit concentrirter Salpetersäure wird derselbe nicht verändert. Erst im Einschlussrohr mit concentrirter Salpetersäure auf 200° erhitzt, ward der Aether angegriffen. Auch auf diese Weise entsteht, aber stets nur in geringer Menge, die dimethylirte Isocyanursäure.

Den HHrn. Dr. O. Rhousopoulos und Dr. O. Borgmann, welche mich bei Ausführung der vorstehend verzeichneten Versuche mit ebenso grossem Eifer als Geschick unterstützt haben, möchte ich

nicht unterlassen, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Da ich nicht weiss ob es mir vergönnt sein wird noch einmal zur Cyanursäure zurückzukehren, so sei mir gestattet, an dieser Stelle noch einige Beobachtungen anzuführen, welche allerdings mit den Versuchen über die Einwirkung des Phosphorpentachlorids und der Salpetersäure auf das Trimethylisocyanurat nicht in directem Zusammenhange stehen, aber doch gleichfalls zur Klarlegung der Constitution der Cyanursäure und ihrer Abkömmlinge angestellt worden sind.

Unter den Gründen, welche für die Isonatur der Cyanursäure sprechen, ist stets die Bildung der Isoäther bei der Aetherificirung dieser Säure mit Vorliebe angeführt worden. Bei der Destillation cyanursaurer und alkylschwefelsaurer Salze entstehen, wie Wurtz[1]) gezeigt hat, nur Isocyanurate. Aber auch durch Einwirkung von Jodäthyl auf Silbercyanurat bei 120° erhielten Habich und Limpricht[2]) nur Isocyanurat. Gelegentlich meiner Besprechung der Constitution der Cyanursäure habe ich diesen Versuch in der Methylreihe wiederholt, allein obwohl ich selbst bei gewöhnlicher Temperatur arbeitete, hat dieser Versuch doch ebenfalls nur Isoäther geliefert[3]). Seit Veröffentlichung meiner Abhandlung ist auch Ponomareff[4]) dieser Frage näher getreten, und es ist ihm in der That gelungen, den Nachweis zu liefern, dass sich, wenn Silbercyanurat und Jodäthyl bei niedriger Temperatur auf einander wirken, stets eine gewisse Menge des normalen Aethers bildet. Der Versuch in der Aethylreihe bot in der That mehr Aussicht auf Erfolg als in der Methylreihe, weil der normale Aethyläther weit weniger leicht in die Isoverbindung übergeht, als der Methyläther. Indessen giebt Ponomareff an, dass er auch den Methyläther vom Schmelzpunkt 132° auf diese Weise gewonnen habe. Dieser Aether lieferte beim Schmelzen mit Alkali kein Methylamin und gab mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz. Das Hauptproduct war aber auch in Ponomareff's Versuchen stets der Isoäther, besonders bildete sich der isomere Methyläther in sehr geringer Menge.

Ich habe, nachdem ich die angeführten Mittheilungen gelesen hatte, den Versuch über die Wechselwirkung zwischen Silbercyanurat und Methyljodid nochmals angestellt. Man hatte z. B. Silbersalz mit einem Ueberschuss von Jodmethyl 6 Tage lang stehen lassen. Die Umsetzung

---

[1]) Wurtz, Ann. Chim. de Phys. [3] XLII, 57.
[2]) Habich und Limpricht, Lieb. Ann. CV, 39.
[3]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2796.
[4]) Ponomareff, diese Berichte XVIII, 3272.

war keineswegs eine vollständige, denn der betreffende Auszug des Reactionsproducts hinterliess nach dem Verdampfen des Aethers nur 1.7 g Rückstand; man hätte 2.6 g erhalten müssen.

Das zunächst ölige Product erstarrte bald zu einer krystallinischen Masse, welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren als reines Trimethylisocyanurat vom Schmelzpunkt 175° erwies. Der normale Aether, wenn er sich gebildet hatte, musste in der Mutterlauge vorhanden sein. Ich gedachte, ihn aus derselben in Gestalt des von Ponomareff beschriebenen Quecksilbersalzes zu gewinnen, und war erfreut, auch alsbald auf Zusatz von Sublimatlösung eine krystallinische Verbindung zu erhalten; ich glaubte in der That, den reinen normalen Aether gefasst zu haben. Dem war indessen nicht so. Als man das Quecksilbersalz mit Ammoniak versetzte und mit Aether ausschüttelte, erhielt man einen undeutlich krystallinischen Rückstand, aus welchem beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder der Isoäther vom Schmelzpunkt 174° erhalten wurde. Ich lasse es dahin gestellt, ob in der Mutterlauge normaler Aether vorhanden war, jedenfalls ist es mir nicht gelungen, ihn nachzuweisen.

Ich habe diesen Versuch eingehend mitgetheilt, weil er zeigt, dass Quecksilberchlorid zur Trennung des isomeren Trimethylcyanurats nicht wohl anwendbar ist. In der That liefert der Isoäther mit Quecksilberchlorid ebenfalls eine schwerlösliche Doppelverbindung, welche man leicht erhält, wenn man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer wässrigen des Aethers vermischt. Es sind lange, prismatische Krystalle, welche mit der von dem normalen Aether gebildeten Verbindung isomer sind. Die Formel

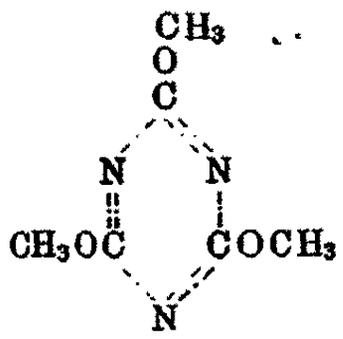
$$(C{:::}O)_3(NCH_3)_3HgCl_2 = C_6H_9N_3O_3HgCl_2$$

verlangt folgende Werthe:

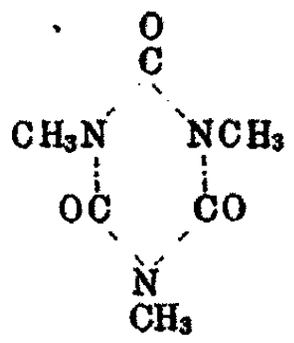
		Theorie		Versuch	
C_6	72	16.29	—	—	—
H_9	9	2.04	—	—	—
N_3	42	9.50	9.86	—	—
O_3	48	10.86	—	—	—
Hg	200	45.25	—	44.89	—
Cl_2	71	16.06	—	—	16.18
	442	100.00			

Die Quecksilberverbindung des Isoäthers, obschon schwerlöslich, ist gleichwohl etwas leichter löslich als die des normalen. 100 g Wasser von 15° lösen nach zwei wohl übereinstimmenden Versuchen 2.68 g der ersteren, und nur 0.95 g der letzteren.

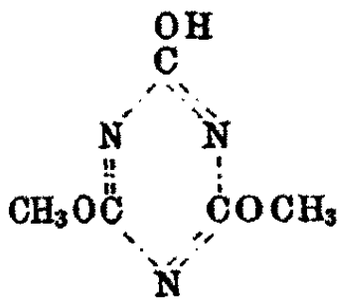
Noch verdient hier zum Schlusse die nicht uninteressante Frage nach der Constitution der dimethylirten und diäthylirten Isocyanursäure erörtert zu werden. Man konnte sich im Hinblick auf ihre Entstehung aus den normalen Dialkylsäuren durch die Wärme, welche derjenigen der trialkylirten Isoverbindungen aus den entsprechend normalen Aethern so ähnlich ist, für berechtigt halten, den di- und trialkylirten Isoverbindungen eine vollkommen analoge Constitution beizulegen. Wenn wir im Sinne dieser Auffassung das normale Trimethylcyanurat und das Trimethylisocyanurat durch die Diagramme



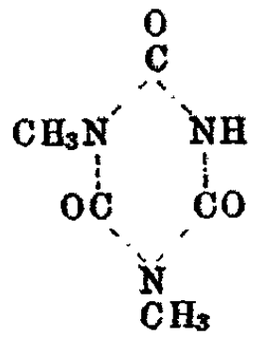
und



wiedergeben, so würden die beiden dimethylirten Säuren in den Formeln



und

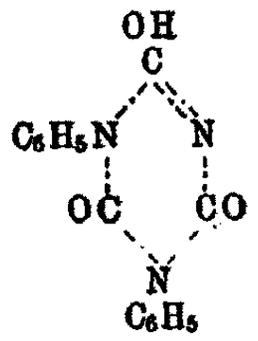


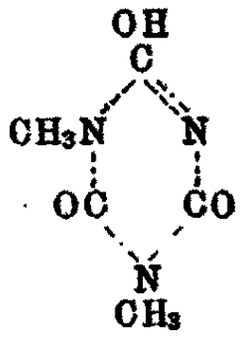
ihren Ausdruck finden.

Die dimethylirte Isosäure würde demgemäss eine Imidgruppe enthalten und für das Vorhandensein einer solchen Gruppe könnte vielleicht die Thatsache geltend gemacht werden, dass das dimethylisocyanursaure Silber $^1/_2$ Mol. Wasser enthält (vergl. S. 2072), eine Eigenthümlichkeit, welche bei den Silbersalzen unzweifelhafter Imide mehrfach beobachtet worden ist. Es wäre aber auch denkbar, dass bei der Umbildung nur die Methylgruppen wanderten, während die Hydroxylgruppe unverändert bliebe, mithin ihre Stellung behaupte, wodurch eine Säure zu einem Dritttheil normal, zu zwei Dritttheilen Isoverbindung zu Stande käme. Diese Auffassung hat nichts Befremdliches, wenn man sich erinnert, dass Melamine von ähnlicher gemischter Constitution bekannt sind. Ich habe in der That erst jüngst noch ein asymmetrisches Triphenylmelamin aufgefunden [1]), in welchem neben

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 3230.

zwei Imidgruppen eine Amidgruppe angenommen werden muss. Unter dem Einflusse des Wassers (bei Behandlung mit Salzsäure) geht diese Verbindung in eine Säure von genau der Constitution über, welche oben als die möglicher Weise der Dimethylisocyanursäure entsprechende bezeichnet worden ist, wie die folgenden Diagramme zeigen:





Die grosse Aehnlichkeit des Kupfersalzes der Cyanursäure und der beiden dimethylirten Säuren ist gewiss bemerkenswerth, kann aber doch nicht als Beweis für das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe auch in der Isosäure angesprochen werden. Ebensowenig führt die Zerlegung der Isosäure unter dem Einflusse des Wassers zu einer Entscheidung zwischen den beiden einander gegenüber stehenden Formeln, denn die thatsächlich auftretenden Zersetzungsproducte — Kohlensäure, Methylamin und Ammoniak — müssen sowohl im Sinne der einen wie der anderen Auffassung entstehen. Eine Entscheidung der Frage schien aber möglich, wenn man auf das Silbersalz der Isosäure Jodmethyl einwirken liess. War die Säure eine Imidverbindung, so musste man auf das altbekannte Trimethylisocyanurat stossen, enthielt sie dagegen eine Hydroxylgruppe, so durfte man die Bildung eines isomeren Körpers von verschiedenen physikalischen Eigenschaften und verschiedenem chemischen Verhalten erwarten. Man musste allerdings darauf gefasst sein, den Versuch an der geringen Stabilität, welche man einem solchen Körper zutrauen durfte, an seiner wahrscheinlichen Neigung, sich in das bekannte Trimethylisocyanurat zu verwandeln, scheitern zu sehen.

Da mir in früheren Versuchen das Silbercyanurat bei der Behandlung mit Jodmethyl in höherer Temperatur stets nur Trimethylisocyanurat geliefert hatte[1]), so wurde die Digestion des Silbersalzes der Dimethylisocyanursäure, welches, um das Wasser auszuschliessen, bei 120° getrocknet worden war, mit Jodmethyl alsbald bei gewöhnlicher Temperatur bewerkstelligt. Nachdem das Silbersalz drei Wochen lang mit einem Ueberschuss von Jodmethyl zusammengestanden hatte, war eine nicht unerhebliche Menge von Jodsilber entstanden. Das

[1]) Hofmann, diese Berichte XVIII, 2796.

abfiltrirte Jodmethyl hinterliess nach dem Verdampfen eine gelbliche Krystallisation, in welcher sich die Prismen des Trimethylisocyanurats sofort erkennen liessen. Ein aus der Krystallmasse herausgebrochener Krystall, mit ein wenig Aether abgewaschen, zeigte in der That den Schmelzpunkt (175°) des trimethylirten Isoäthers.

Den Krystallen haftete eine sehr kleine Menge klebriger Substanz an, so dass der Schmelzpunkt des ungewaschenen Reactionsproductes wesentlich niedriger lag. Es war nicht unmöglich, dass in dieser klebrigen Materie ein unsymmetrisches Trimethylisocyanurat, zu einem Dritttheile normale, zu zwei Dritttheilen Isoverbindung, vorlag. War dem so, so musste durch Einwirkung von Salzsäure bei erhöhter Temperatur unter Rückbildung von Dimethylisocyanursäure Chlormethyl auftreten. Bei Anstellung des Versuches wurde weder die eine noch das andere beobachtet. Es hatte sich somit durch die Einwirkung des Jodmethyls auf das Silbersalz der Dimethylisocyanursäure nur das altbekannte Trimethylisocyanurat gebildet.

Man könnte sich im Hinblick auf das Ergebniss dieses Versuches für berechtigt halten, die Constitution der Dimethylisocyanursäure als derjenigen des Trimethylisocyanurats entsprechend anzunehmen, d. h. diese Säure als eine Imidverbindung zu betrachten. Erinnerte man sich indessen der Leichtigkeit, mit welcher die normalen Methylcyanursäureäther in die Isoverbindungen übergehen, wie dies bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Silbercyanurat besonders auffallend zu Tage tritt, so konnten immer noch einige Zweifel bleiben, und es schien wünschenswerth, den Versuch in der Aethylreihe zu wiederholen. Eine solche Wiederholung empfahl sich um so mehr, als einerseits die normalen Cyanursäureäther stabiler sind, andererseits auch, weil das wohl definirte Silbersalz der Diäthylisocyanursäure nach den Beobachtungen von Habich und Limpricht[1]), die ich bestätigen kann, unähnlich der entsprechenden Methylverbindungen, wasserfrei krystallisirt. Dieses Silbersalz — der Versuch wurde mit nicht weniger als 17 g angestellt — liess man mit einem Ueberschuss von wohl getrocknetem Jodäthyl etwa 6—7 Wochen bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich eine erhebliche Menge von Jodsilber gebildet, welches abfiltrirt wurde. Das Jodäthyl hinterliess beim freiwilligen Verdampfen an der Luft eine dicke, bräunlich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen einige Krystalle absetzten. Diese zeigten nach dem Reinigen durch Pressen und Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 95°, erwiesen sich also als Triäthylisocyanurat.

In der dickflüssigen Mutterlauge dieser Krystalle — bei weitem die grössere Menge des Reactionsproductes — musste der gesuchte,

---

[1]) Habich und Limpricht, Lieb. Ann. CIX, 112.

asymmetrische Triäthyläther, wenn er sich überhaupt gebildet hatte, enthalten sein. Leider sind alle Versuche, diese Flüssigkeit zum Krystallisiren zu bringen, gescheitert. Eine Reinigung durch Destillation war ausgeschlossen, da man nicht zweifeln konnte, dass der asymmetrische alsbald in den symmetrischen übergehen werde. Unter diesen Umständen blieb nichts anderes übrig, als diese Flüssigkeit auf indirectem Wege zu untersuchen. Der Natur der Sache nach *musste man* in derselben eine Lösung von etwas symmetrischem in asymmetrischem Triäthyläther erblicken. Die Flüssigkeit wurde daher, nachdem sie einige Tage *in vacuo* gestanden hatte, ohne weitere Reinigung verbrannt. Der Versuch lieferte ein den Erwartungen sich näherndes Ergebniss. Die gefundenen Zahlen entsprechen unzweideutig den Werthen der genannten Verbindungen.

	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	50.70	49.68
Wasserstoff	7.04	7.11

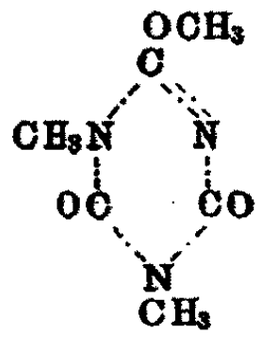
Mit der Flüssigkeit wurden nun folgende Versuche angestellt:

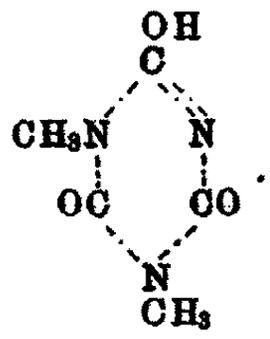
Ein Theil wurde mit Ammoniak übergossen, in welchem sie unlöslich war.

Ein anderer Theil wurde einige Stunden im Wasserbade erhitzt; die scheinbar unveränderte Flüssigkeit erstarrt nunmehr beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 95° zeigte, mithin aus dem symmetrischen Triäthylisocyanurat bestand.

Ein dritter Theil der Flüssigkeit wurde im Einschlussrohr mehrere Stunden lang mit Salzsäure bei 100° digerirt. Beim Oeffnen der Digestionsröhre entwichen Ströme von Chlormethyl, welche man an der Spitze der Röhre entzünden konnte. Die Flüssigkeit in der Röhre lieferte nach dem Verdampfen der Salzsäure eine Krystallmasse, welche sich zum grossen Theil in Ammoniak löste. Der zurückbleibende Theil schmolz bei 95°, war also symmetrischer Triäthyläther; die in Ammoniak gelöste und durch Salzsäure daraus wieder abgeschiedene Substanz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 173° und konnte auf diese Weise ohne Schwierigkeiten mit der Diäthylisocyanursäure identificirt werden.

Diese Versuche liefern, glaube ich, den Beweis, dass die durch Behandlung des Silbersalzes der Diäthylisocyanursäure mit Jodäthyl gebildete Flüssigkeit in der That den asymmetrischen Aether enthält, dass mithin auch die Säure, aus der er entsteht, eine asymmetrische ist.





Einer solchen indirecten Beweisführung, wie logisch immer sie erscheine, ist indessen die directe stets vorzuziehen, und ich möchte daher die Acten über die hier vorliegende Frage erst dann für geschlossen erachten, wenn es gelungen sein wird, einen solchen asymmetrischen Cyanursäureäther im reinen Zustande zu isoliren, um ihn als chemisches Individuum zu charakterisiren.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, der lebhaften Dankbarkeit Ausdruck zu leihen, welche ich Hrn. Dr. E. A. Wülfing für seine umsichtige und hingebende Mitwirkung bei diesen Arbeiten schulde.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 11, S. 1701, Z. 8 v. u. lies: »algorithmische« statt »logarithmische«.

» » » 11, » 1701, » 8 v. o. lies: »nur wie die van't Hoff's die« statt »die van't Hoff'sche.«

» » » 11, » 1702, » 6 v. u. lies: »Raummaasse« statt »Raummasse«.

» » » 11, » 1705 in der Gleichung Z. 18 v. o. lies: »u_0« statt »$\ddot{u}_0$«.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Juli 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 26. Juli 1886.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Der Vorsitzende theilt mit, dass ihm soeben die betrübende Nachricht von dem Tode eines Mitgliedes der Gesellschaft, des Oberlehrers

Hrn. Dr. CARL BULK
in Barmen

zugegangen sei. Derselbe sei aus der Zeit der Begründung der chemischen Gesellschaft, in welcher er eine Assistentenstelle bei Hrn. Prof. A. W. Hofmann bekleidete, den älteren Mitgliedern der Gesellschaft noch wohlbekannt, und sowohl wegen der Liebenswürdigkeit seines Charakters als wegen seines wissenschaftlichen Eifers und seiner ebenso rastlosen wie thatkräftigen Arbeitslust in freundlichster Erinnerung. Berlin verliess er schon 1869, um die Lehrerstelle an der höheren Gewerbeschule in Barmen zu übernehmen, in welcher er bis zu seinem Tode mit grossem Erfolge wirkte, und sich der grössten Anhänglichkeit seiner zahlreichen Schüler zu erfreuen hatte.

Veranlasst durch mannichfaltige Beziehungen zu der Barmer Farben-Industrie beschäftigte er sich zumal mit dem Studium der Anilinfarbstoffe und war den betreffenden Fabrikanten ein geschätzter, wissenschaftlicher Berather. Eine bemerkenswerthe Arbeit über die Sulfonsäuren des Anilinblaus ist in unseren »Berichten, V. Jahrgang, S. 417«, veröffentlicht. Auch auf hygienischem Gebiete war der Verstorbene thätig, seine ausgedehnten Untersuchungen der Barmer Wasser legen davon Zeugniss ab.

Ueber den allzufrüh abgeschlossenen Lebenslauf des Dahingeschiedenen — er erreichte nur ein Alter von 41 Jahren — stehen der Gesellschaft zum Jahres-Abschluss aus befreundeter Hand weitere Mittheilungen in Aussicht.

Die Gesellschaft erhebt sich zum ehrenden Andenken an den Verstorbenen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Herr H. Herzfeld verliest das nachfolgende Schreiben, welches vierzehn ordentliche Mitglieder an den Vorstand der Gesellschaft gerichtet haben:

Berlin, den 26. Juli 1886.

An den
Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft
zu Berlin.

Die Unterzeichneten beantragen zu dem vom Vorstand in der Vorstands-Sitzung vom 27. Juni 1886 gestellten Antrage auf Aenderung des § 6 der Statuten folgendes Amendement:

In Absatz 1 sind folgende Worte zu streichen: »jedes in Berlin wohnende ordentliche Mitglied zur Bestreitung der Kosten für das Sitzungslocal u. s. f. und«.

Die Unterzeichneten sind der Ansicht, dass zur Bestreitung der Kosten für das Sitzungslocal u. s. f. eine Erhöhung der Beiträge der ordentlichen Mitglieder in Berlin um so weniger gerechtfertigt ist, als das Sitzungslocal, soviel den Unterzeichneten bekannt ist, keine Kosten verursacht.

Die Unterzeichneten bitten den Vorstand, das Amendement ordnungsgemäss zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder zu bringen.

Dass das eingebrachte Amendement statutenmässig zulässig ist, geht daraus hervor, dass § 24 der Statuten nur von selbständigen Anträgen auf Statuten-Aenderung, nicht von Amendements verlangt, dass sie vor dem 1. Juli beim Vorstande eingebracht werden. Ausserdem bezweckt das Amendement keine Statuten-Aenderung, sondern es will eine solche verhindern.

H. Herzfeld. F. Raschig. Otto Borgmann.
R. Haarmann. M. Freund. Kleemann. R. Henriques.
C. Virchow. Bein. P. Schottländer. Aug. Lange.
Börnstein. P. Lohmann. P. Jeserich.

Herr Tiemann bemerkt, dass durch das in dem Schreiben gestellte Amendement thatsächlich doch ein neuer, von dem des Vorstandes verschiedener Antrag geschaffen werde, welcher nach §. 24 der Statuten, weil nach dem 1. Juli bei dem Vorstande eingebracht, der Berathung der diesjährigen ordentlichen General-Versammlung nicht mehr unterbreitet werden könne. Das sei wenigstens in ähnlichen Fällen die Ansicht der Majorität des Vorstandes gewesen.

Ueber die geschäftliche Behandlung des obigen Amendements könne natürlich nur ein neuer Vorstandsbeschluss entscheiden.

Herr J. Biedermann hebt hervor, dass der gegenwärtige Zustand, in welchem die Gesellschaft die Gastfreundschaft des *ersten chemischen Laboratoriums* geniesse, ein ausnahmsweiser sei, der jeden Augenblick aufhören könne. Die Gesellschaft müsse immer mit der Eventualität rechnen, dass für die Beschaffung eines geeigneten Sitzungslocales der Aufwand einer erheblichen Summe nothwendig werde. Auch zur Zeit veranlassen die Sitzungen gewisse, wenn auch nicht sehr erhebliche Unkosten, da für Instandhaltung des Sitzungslocales von der Gesellschaft an einen Diener eine Remuneration gezahlt werde.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Engels, Carl, Realgymnasiallehrer, } Aachen;
Rothe, Fritz, stud. chem., }
Graeff, Dr. Friedrich, Grünau b/Berlin;
Bergmann, Eugen, Ludwigshafen a/Rh.;
Spiro, Karl, stud. phil., Greifswald;
Selmons, Fritz, Berlin;
Ruttan, Dr. R. F., Montreal, Canada.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Laist, Alexander, Lab. of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, U. S. A. (durch A. W. Hofmann und Th. H. Norton);
Leone, Dr. Feodore, Lab. chimico, Palermo (durch A. W. Hofmann und J. Frentzel);
Redtenbacher, Ludwig, techn. Hochschule, Wien } (durch J. Oser und F. Tiemann);
Ulrich, Gustav, Cramergasse 7, Klagenfurt }
Utz, Adolf, Krems a. d. Donau }
Raab, Dr. Ernst, Kgl. sächs. landw. Versuchsstation Möckern b/Leipzig (durch H. Schwanert und H. Limpricht);
Mentha, Eugen, Oberstrass, Unt. Palmhof, } Zürich (durch G. Lunge und K. Heumann);
Jenny, Peter, Niederdorfstrasse }
Jucker, Dr. G. H., 225 Church St., Philadelphia, U. S. A. (durch A. Calman und S. C. Hooker);
Pukall, Wilhelm, Invalidenstr. 12, II, Berlin N. (durch W. Will und H. Leymann);
Schalk, Adolph, chem. Univers.-Labor., Strassburg i/E. (durch H. F. Keller und Ch. Schiffer);
Deventer, Dr. Ch. M. van, Dordrecht (durch H. Landolt und F. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. 1886. No. 7. Prag.

135. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas. Tome V, No. 3. Leide.

144. Annali di chimica e di farmacologia. 1886. No. 6. Milano.

159. Der Fortschritt. No. 14. Genf.

553. Hesekiel, Adolf. Die Pyridinbasen in der chemischen Litteratur. Hamburg und Leipzig 1886.

1888. Maschke, Leopold. Ein Beitrag zur Kenntniss des β-Naphtylamins. Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff. Inaug.-Diss. Berlin 1886.

1889. von Frey, Max. Versuche über den Stoffwechsel des Muskels. — und Max Gruber. Ein Respirationsapparat für isolirte Organe.

1890. Baumert, Georg. Beiträge zur Kenntniss der californischen Weine.

1891. Kunz, Hermann. Beiträge zur Kenntniss der chemischen Bestandtheile der Atropa Belladonna und des Extractum Belladonnae. Inaug.-Diss. Freiburg 1886.

1892. American institute of mining engineers. Sep.-Abdr.

1893. Jaworski, W. und A. Gluzinski. Experimentell-klinische Untersuchungen über den Chemismus und Mechanismus der Verdauungsfunction des menschlichen Magens im physiologischen und pathologischen Zustande, nebst einer Methode zur klinischen Prüfung der Magenfunction für diagnostische und therapeutische Zwecke.

1894. Abbot, Helen C. De S. Preliminary analysis of the bark Fouquieria splendens.

1571. —. Yucca angustifolia.

1572. Weil, Fr. Dosage volumétrique du soufre dans les sulfures decomposables par l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

1573. Setschenow, J. Ueber die Absorptionscoëfficienten der Kohlensäure in den zu diesem Gase indifferenten Salzlösungen.

Der Vorsitzende begrüsst schliesslich das auswärtige ordentliche Mitglied der Gesellschaft Hrn. Dr. R. Nietzki aus Basel, welcher der Sitzung beiwohnt.

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

Mittheilungen.

435. C. Nourrisson: Ueber Anisolphtaloylsäure.

(Eingegangen am 14. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Darstellung von Ketonsäuren mittelst der Friedel und Crafts'schen Reaction [1]), wurde es noch nie mit Erfolg versucht, den Kohlenwasserstoff durch Körper einer anderen Klasse zu ersetzen. Friedel und Crafts sagen selbst, dass ihre Condensationsmethode weder mit Alkoholen noch mit Säuren durchzuführen sei, und zwar wegen der Einwirkung des Hydroxyls auf das Chloraluminium.

Um diese Methode auf eine andere Körperklasse auszudehnen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Graebe, an Stelle des Kohlenwasserstoffes einen Aether, das Anisol, angewandt, welches zwar Sauerstoff aber kein Hydroxyl enthält.

Andere, gleichfalls im Laboratorium des Hrn. Prof. Graebe, mittelst Anisol, Chloroform und Chloraluminium ausgeführte Versuche blieben erfolglos. Unter denselben Umständen gab Phtalylchlorid eine gute, Benzoylchlorid nur eine geringe Ausbeute; Phtalsäureanhydrid lieferte seinerseits auf folgende Weise eine befriedigende Quantität einer neuen Säure.

Anisolphtaloylsäure, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\,..C_6H_4OCH_3\\CO_2H\end{matrix} = C_{15}H_{12}O_4$.

Um Anisolphtaloylsäure darzustellen mischt man 50 g Phtalsäureanhydrid mit 150 g Anisol und setzt 40 g Aluminiumchlorid hinzu; sobald die Heftigkeit der Reaction abgenommen hat, werden noch 30 bis 40 g Aluminiumchlorid eingetragen, und die Mischung auf dem Wasserbade während 3/4 Stunden erwärmt. Die so erhaltene, dunkelrothe Masse wird in kaltes Wasser gegossen und das Ganze so lange erwärmt, bis das rothe Product in ein gelbes Oel umgewandelt ist. Man lässt abkühlen, dekantirt, zieht den Rückstand mit kohlensaurem Ammonium aus und säuert die so erhaltene Lösung an; es fällt eine wachsartige, gelblich weisse Masse aus, die bei 105° getrocknet und dann mehrmals aus siedendem Toluol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute betrug höchstens 25 g roher Säure.

---

[1]) Comptes rendus 86, S. 1368; 92, S. 833; Bulletin 35, S. 503; Diese Berichte XV, 636 und 639.

	Ber. für $C_{15}H_{12}O_4$	Gefunden I.	II.
C	70.31	69.98	70.32 pCt.
H	4.68	4.67	4.79 »

Ich habe für die Benennung dieser Säure die von F. Meier[1]) vorgeschlagene Nomenclatur benutzt. Das Radical $CO_2H.C_6H_4.CO$ wird von ihm mit dem Namen Phtaloyl bezeichnet, die Säuren aus Xylolen und Phtalsäureanhydrid sind also Xylolphtaloylsäuren; demnach ist der neue Körper eine Anisolphtaloylsäure.

Es schmilzt dieselbe schon unter siedendem Wasser; langsam getrocknet und im Röhrchen erhitzt dagegen erst bei 142—143°. Sie ist nicht destillirbar, in Wasser sehr wenig löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Toluol, Chloroform und Essigsäure: gut krystallisirbar aus Toluol, schwieriger aus Alkohol.

Natriumsalz $C_{15}H_{11}O_4Na$, sehr löslich, sogar in Alkohol.

Ammoniumsalz $C_{15}H_{11}O_4(NH_4)$.

Kaliumsalz $C_{15}H_{11}O_4K + C_{15}H_{12}O_4$, äusserst löslich; das neutrale Salz konnte nicht erhalten werden, selbst nicht bei Anwendung der berechneten Menge Kalilauge.

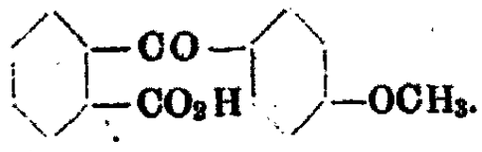
Calciumsalz $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ca + 2H_2O$ und

Baryumsalz $(C_{15}H_{11}O_4)_2Ba + 4H_2O$, beide bilden weisse, harte Nadeln.

Silbersalz $C_{15}H_{11}O_4Ag$ aus Alkohol als fein krystallinischer Niederschlag erhalten.

Kupfersalz krystallisirt schwer.

Wird die Säure mit Kalihydrat bei 290—300° geschmolzen, so spaltet sie sich in Benzoësäure und Paraoxybenzoësäure; letztere schmilzt bei 208—211° und zerfällt dabei in Phenol und Kohlensäure. Es ist die Paraoxybenzoësäure aus der vorerst gebildeten Anissäure durch Einwirkung des geschmolzenen Kalihydrates entstanden. Die Anisolphtaloylsäure enthält demnach die Gruppen CO und OCH_3 in der Parastellung, was durch folgende Formel ausgedrückt wird:



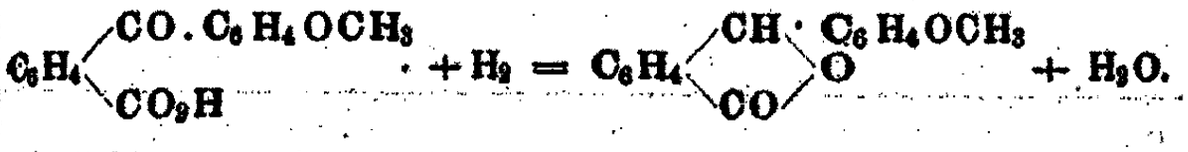
Bromanisolphtaloylsäure $C_{15}H_{11}O_4Br$. Mit Brom und Essigsäure bei 100° in zugeschmolzenem Rohre erhitzt bildet die Anisolphtaloylsäure ein Monobromsubstitutionsproduct. Es zeigt dasselbe einen Schmelzpunkt von 194—196°, ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure und krystallisirt aus letzterer in weissen, kurzen Nadeln.

---

[1]) Diese Berichte XV, 636.

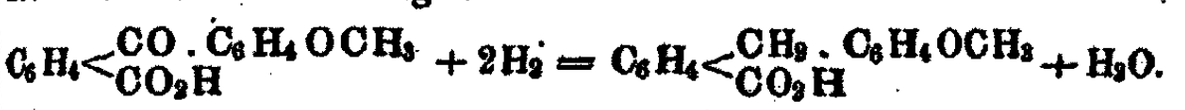
Einwirkung von Reductionsmitteln.

I. In saurer Lösung (Zink, Alkohol und Salzsäure) wird die Anisolphtaloylsäure nach folgender Gleichung reducirt:



Der so erhaltene, den Lactonen analoge Körper, schmilzt bei 116—117°, ist in Wasser unlöslich, sehr löslich in Chloroform, Essigsäure und warmem Alkohol; aus letzterem krystallisirt er in weissen, flachen, glänzenden Nadeln.

II. In alkalischer Lösung (Zinkstaub und Ammoniak) ist die Reduction eine vollständigere:

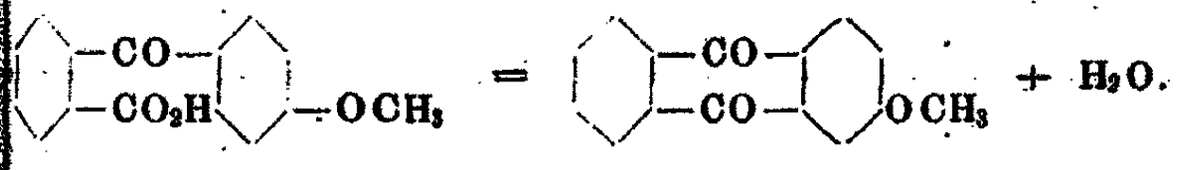


Die auf diese Weise dargestellte Säure schmilzt bei 110—111° ist in Wasser unlöslich, bildet weisse Nadeln, die in Alkohol, Chloroform und Essigsäure löslich sind, in Alkalien sogar in der Kälte.

Natriumsalz, $C_{15}H_{13}O_3Na + \frac{1}{2}H_2O$, aus Alkohol krystallisirt, äusserst löslich.

Ueberführung der Anisolphtaloylsäure in ein Derivat des Anthracens.

I. Anisolphtaloylsäure wurde mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 150° erhitzt; beim Eingiessen in Wasser schieden sich Flocken aus, die durch Sublimation gereinigt, goldgelbe, bei 290° noch nicht schmelzende Blättchen lieferten. Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen mit denjenigen des eigentlichen Oxyanthrachinons überein und seine Bildung aus Anisolphtaloylsäure beweist, dass es wirklich die ihm zugeschriebene Constitution besitzt, wonach das Hydroxyl keiner der Carbonylgruppen gegenüber in der Orthostellung steht. Die Reaction war die folgende:



Es hat dabei die Schwefelsäure auch die Methoxylgruppe verseift.

II. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gab Anisolphtaloylsäure Anthracen, welches bei 206° schmolz und beim Sublimiren die charakteristischen Blättchen zeigte. Es hat also eine Abspaltung der Methoxylgruppe stattgefunden, und dieses Ergebniss bildet eine Ausnahme, da, beim Destilliren über Zinkstaub von methoxylhaltigen

Körpern, wie das Anisol, die Methoxylgruppe sonst nicht angegriffen wird.[1])

Einwirkung von Salzsäure bei 150° auf Anisolphtaloylsäure.

Anisolphtaloylsäure wurde mit 8—10 Theilen gewöhnlicher concentrirter Salzsäure auf 150° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt. Die Producte der Reaction waren Chlormethyl, Phenol und Phtalsäure, welche nach folgender Gleichung entstanden waren:

$$C_6H_4{<}^{CO\,.\,C_6H_4OCH_3}_{CO_2H} + HCl + H_2O = C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H} + C_6H_5OH + CH_3Cl.$$

Daneben hatte sich noch eine zähe, dunkle Masse gebildet; sie wurde in Natronlauge gelöst, die rothviolette Flüssigkeit mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag in Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde dann wiederholt mit Thierkohle ausgekocht und endlich in Wasser gegossen. Um den erhaltenen Körper aschenfrei zu bekommen, muss man ihn wiederholt in Alkohol lösen und mit Wasser ausfällen; endlich wird der Niederschlag über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet.

Aus den Verbrennungen liess sich keine einfache Formel berechnen, wahrscheinlich weil es nicht gelang, die Substanz rein zu erhalten. Sie stellt ein amorphes, weisses Pulver dar, welches bei 80° erweicht und bei 100° noch nicht vollständig geschmolzen ist; sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Essigsäure sehr löslich, krystallisirt aber nicht aus; vollständig unlöslich ist sie in Wasser und Petroleumäther. Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt sie Benzoësäure und Paroxybenzoësäure. Allen diesen Eigenschaften nach kann man vielleicht annehmen, dass hier ein Phtaleïn vorlag.

Condensation von Anisolphtaloylsäure mit Phenol.

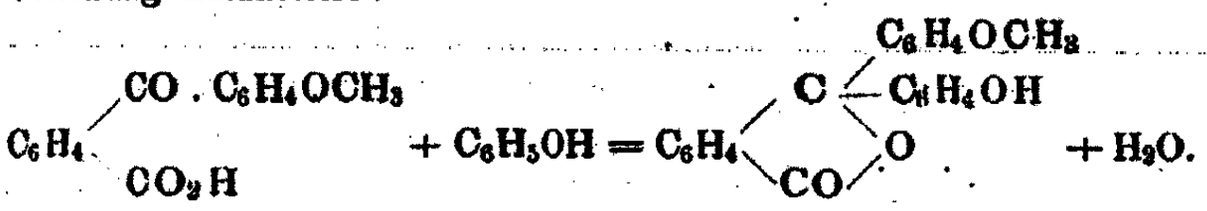
Anisolphtaloylsäure, Phenol und Zinnchlorid[2]) wurden zusammen bei 115—120° erhitzt, die erhaltene Masse in warmes Wasser gegossen, die ausgeschiedene Substanz in Alkohol gelöst und mit Thierkohle wiederholt ausgekocht. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, in kohlensaurem Natron gelöst, mit Salzsäure ausgeschieden, wiederholt in Alkohol gelöst und wieder gefällt, bis es beim Verbrennen keinen Rückstand hinterliess. Der Körper gleicht dem vorigen sehr, er bildet ein weisses Pulver, ist ebenfalls nicht krystallisirbar, erweicht langsam von 80° an und ist in Natronlauge,

---

[1]) Privatmittheilung von Graebe an Marasse. Ann. Chem. Pharm. 152, 66.

[2]) v. Pechmann, Diese Berichte XIII, 1613.

Ammoniak, Barytwasser und kohlensaurem Natron mit rothvioletter Farbe löslich. Leicht löst er sich in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure und Benzol, nicht aber in Wasser. Die Condensation hatte den Zweck, den Monomethyläther des Phenolphtaleïns nach folgender Gleichung darzustellen:



Die Verbrennungen stimmten mit der Formel dieses Aethers ungenügend; da aber der Körper die Eigenschaften eines Phtaleïns zeigte, so darf man wohl annehmen, dass ein Phtaleïn vorlag, das aber nicht rein genug erhalten wurde.

Diese Arbeit ist im Winter 1882—1883 im Laboratorium der Universität Genf ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem berühmten Lehrer, dem Herrn Prof. C. Graebe, hier für seine werthvolle Unterstützung und sein ununterbrochenes Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.

---

436. W. Ramsay und S. Young: Ueber die statischen und dynamischen Methoden der Dampfdrucksbestimmung.

(Eingegangen am 8. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Folgende Zeilen sollen den von Regnault aufgestellten Satz beweisen, nämlich dass mit reinen Substanzen die Curven, welche die Beziehung zwischen Druck und Temperatur eines gesättigten Dampfes anzeigen, identisch sind, sei die Methode eine dynamische, d. h. beruhend auf einer Messung der Temperaturen, worunter die Flüssigkeit bei bestimmten Drucken siedet, oder eine statische, d. h. beruhend auf einer Messung der Erniedrigung einer Quecksilbersäule in einem Barometerrohr bei bestimmten Temperaturen durch den im leeren Raum sich befindlichen Dampf.

Dieses möchte wohl eine unnütze Aufgabe erscheinen, doch da es von Kahlbaum, Schumann und anderen Chemikern bezweifelt worden ist, halten wir es für eine Pflicht, die Wahrheit wieder hervorzubringen.

Wir beabsichtigen erstens, Regnault für sich sprechen zu lassen; zweitens, einen experimentalen Beweis seiner Behauptungen zu liefern; und drittens einige Gründe aufzuführen, welche die abnormen Resultate Kahlbaum's erklären dürften.

1. Regnault schrieb (Mémoires de l'Académie, 26, S. 341): »J'ai déjà fait voir, dans mon mémoire sur les forces élastiques de la vapeur aqueuse (dasselbe, 21, S. 524), que cette coincidence est parfaite pour l'eau; les deux méthodes (statique et dynamique) donnant des valeurs identiques aux mêmes températures. Je montrerai qu'il en est de même pour les autres liquides volatils pourvu qu'ils soient à l'état de pureté parfaite. Mais, lorsqu'un liquide renferme une portion, même extrêmement petite d'une autre substance volatile, les deux méthodes donnent des valeurs différentes pour les forces élastiques de sa vapeur à la même température, et c'est une méthode extrêmement delicat pour juger de l'homogénéité d'une substance volatile.«

   Wiederum, S. 390: »On peut déduire également de ces expériences sur l'éther que les forces élastiques de la vapeur, déterminées par la méthode statique et par la méthode dynamique, coincident parfaitement, lorsque la substance est homogène.« Und in manchen anderen Stellen wird dieselbe Ansicht hervorgehoben.

2. Um die Richtigkeit dieses Satzes zu prüfen, bestellten wir von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin eine Probe »chemisch reine« normale Buttersäure. Bei der Destillation fing das Sieden bei 159.5° an, und bei 174° waren blos einige Cubikcentimeter im Siedegefäss zurückgeblieben. Das Präparat war also nicht »chemisch rein«; doch gelang es uns nach zehnmal wiederholter Fractionirung, ungefähr die Hälfte davon als reine Säure zu gewinnen, welche bei 755.6 mm Druck zwischen 163.55° und 163.8° siedete. Mit diesem Theile stellten wir folgende Versuche an, deren Princip darin besteht, das ein Theil der Buttersäure bei gewissen bekannten Drucken kocht, während ihr Dampf ein Barometerrohr umhüllt, welches einen anderen Theil derselben Säure über Quecksilber stehend enthält.

Da die Methode, wobei die Flüssigkeit in das Barometerrohr eingeführt wurde, einen gewissen Vortheil darbietet, erlauben wir uns eine nähere Beschreibung davon zu geben. Das Barometerrohr hatte folgende Gestalt. (Siehe Fig. 1.) Es wurde mittelst des Rohres *a* leer gepumpt, und sodann durch ein Seitenrohr Quecksilber in den leeren Raum eingelassen. Das Quecksilber wurde zunächst ausgekocht und nachdem das Rohr von der Pumpe entfernt worden war, wurde

die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt. Dann wurde das Rohr wieder mittelst der Sprengel'schen Luftpumpe ausgeleert und die Flüssigkeit gelinde erwärmt, um die letzten Spuren der Luft auszutreiben. Schliesslich wurde Quecksilber eingelassen, wobei die Flüssigkeit in das obere Ende *b* des Rohrs gelangte. Das Barometerrohr wurde dann, wie in Fig. 2 zu ersehen ist, aufgestellt.

Fig. 1.

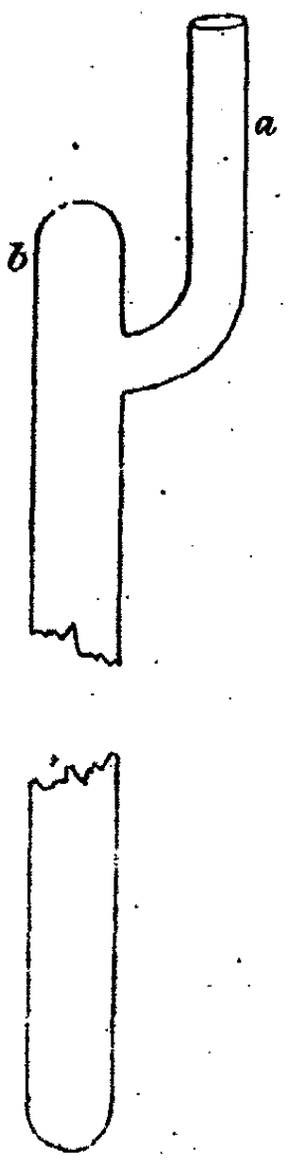
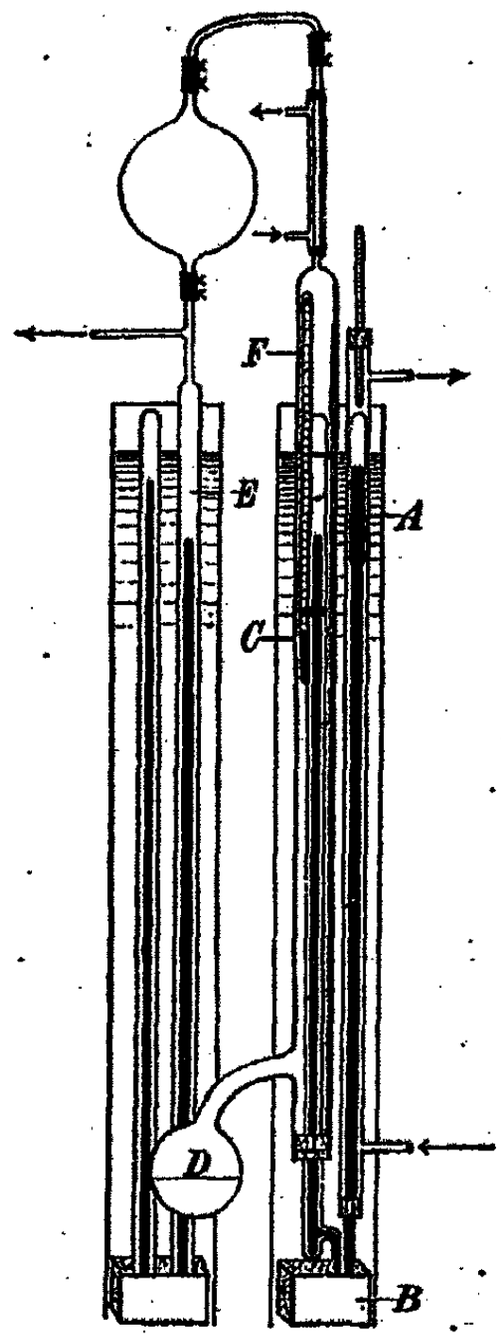


Fig. 2.



A ist ein mit Wasser umhülltes Barometer, welches in der Wanne *B* steht. Das Barometerrohr *C*, welches in derselben Wanne steht, ist von einem Siedegefäss *D* umgeben, das mit derselben Flüssigkeit, die sich im Barometerrohr befindet, versorgt ist.

Das Sieden der Flüssigkeit geschah unter verschiedenen Drucken, welche auf einem Manometer E gemessen wurden. Eine auf Spiegelglas geätzte Skala stand hinter dem Barometerrohr und dem Baro-

meter, worauf die Drucke bis zu 0.1 Millimeter abgelesen werden konnten. Die Temperatur wurde am Thermometer *F* abgelesen.

Folgende Correctionen wurden gemacht:

1. Die Barometerhöhen wurden auf 0° reducirt.
2. Da im Barometerrohr *C* die obere Hälfte auf eine höhere Temperatur erhitzt wurde, als die untere Hälfte, wurden beide Hälften separat corrigirt.
3. Der Dampfdruck des Quecksilbers wurde zu der Höhe des Quecksilbers im Barometerrohr addirt.
4. Die auf dem Quecksilber ruhende Flüssigkeit wurde auf Quecksilber reducirt und dazu addirt.
5. Die zwei Barometerröhren *A* und *C* hatten dieselbe Lichtweite, daher machten wir für Capillarität keine Correction.
6. Die Temperaturen sind diejenigen eines Lufthermometers. Mit dem ungereinigten Präparat wurden Versuche angestellt, die später erwähnt werden sollen. Die Hauptmasse der Kahlbaum'schen Buttersäure wurde fractionirt, und nach zehnmal wiederholter Fractionirung gelang es uns, wie schon erwähnt, eine grosse Portion, welche zwischen 163.55° und 163.8° siedete, bei einer Barometerhöhe von 755 mm zu gewinnen. Mit dieser gereinigten Säure erhielten wir folgende Resultate:

Temperatur Grad	Druck im Barometerrohr mm	Druck beim Sieden mm	Temperatur Grad	Druck im Barometerrohr mm	Druck beim Sieden mm
66.5	12.75	12.85	111.5	119.55	118.3
76.15	21.9	22.75	117.8	152.75	151.55
85.85	36.85	36.9	123.1	187.7	186.5
93.0	51.9	51.95	127.4	222.9	221.9
99.3	70.25	69.8	133.7	281.1	281.45
105.1	90.65	90.0			

Wie ersichtlich ist die Uebereinstimmung eine vollkommene.

Wir haben auch eine Messung des Drucks im Barometerrohr bei 20.3° gemacht, dieser beträgt 0.35 mm, welches bedeutend verschieden ist von Landolt's Zahl bei 20°, nämlich 7.3 mm. Es ist kaum zu zweifeln, dass Landolt's Barometerrohr eine ziemliche Quantität Luft enthalten haben muss. Da unsere Methode (*Journ. Chem. Soc.*, 1885, S. 42) blos für reine Substanzen geeignet ist, und da diese Probe Buttersäure, wie wir sahen, nicht ganz rein war, war es nicht

zu erwarten, dass die bei unserer Methode gewonnenen Resultate sich ganz als übereinstimmend erweisen würden. Noch haben wir den Dampfdruck mittelst unserer Methode gemessen, und zwar mit folgenden Resultaten:

Temp. Grad	Druck mm	Temp. Grad	Druck mm	Temp. Grad	Druck mm
57.8	9.05	108.4	103.85	143.1	384.6
66.8	13.05	103.5	85.7	146.3	436.3
72.9	19.0	108.35	103.65	149.7	484.3
78.5	25.7	112.6	123.45	153.1	536.4
83.4	32.9	116.6	143.85	155.6	585.6
88.2	41.15	121.8	173.50	158.3	635.0
93.0	51.9	125.8	203.7	160.1	686.5
98.1	67.2	130.1	245.0	163.7	760.1
98.6	68.2	134.2	284.3	bis 163.9	
103.9	86.4	139.15	334.5		

Mit Hülfe dieser Zahlen haben wir eine Curve gezeichnet, und die Drucke für runde Temperaturzahlen abgelesen.

Temp. Grad	Druck mm	Temp. Grad	Druck mm	Temp. Grad	Druck mm
50	5.2	90	44.5	130	241.5
60	9.5	100	73.1	140	345.7
70	16.3	110	110.2	150	488.5
80	27.5	120	164.3	160	676.3

Es muss jedoch nicht unerwähnt bleiben, dass der Unterschied zwischen den Temperaturen bei unserer und bei den anderen Methoden niemals mehr als einige Zehntelgrade ausmacht.

Der Siedepunkt bei 760 mm auf der Curve stimmt mit dem beobachteten Punkt überein. In Landolt's Bestimmung [1]) ist dies nicht der Fall. Während er den beobachteten Siedepunkt zu 163° angiebt, berechnet er 161.8° bei 762.4 mm oder 160.8° bei 760.0 mm.

Es wurden auch ein Paar Versuchsreihen mit der ungereinigten Substanz ausgeführt. Sie sind jedoch unserer Meinung nach nicht der

[1]) Ann. Chem. Pharm. Supplementband VI, 163, 165, 170.

Mühe werth hier beschrieben zu werden. Es genüge zu sagen, dass es möglich war, eine willkürliche Uebereinstimmung zwischen den durch die statischen und dynamischen Methoden gemessenen Dampfdrucken durch eine Regulirung des Siedens im Kolben zu erzeugen. Wenn die Flamme gross war, verdampfte sich eine grössere Menge der Substanz mit höherem Siedepunkt, und in Folge dessen sank das Quecksilber im Barometerrohr. Der Temperaturunterschied zwischen der unreinen und reinen Substanz war nach Belieben von 4.5° bis 9°.

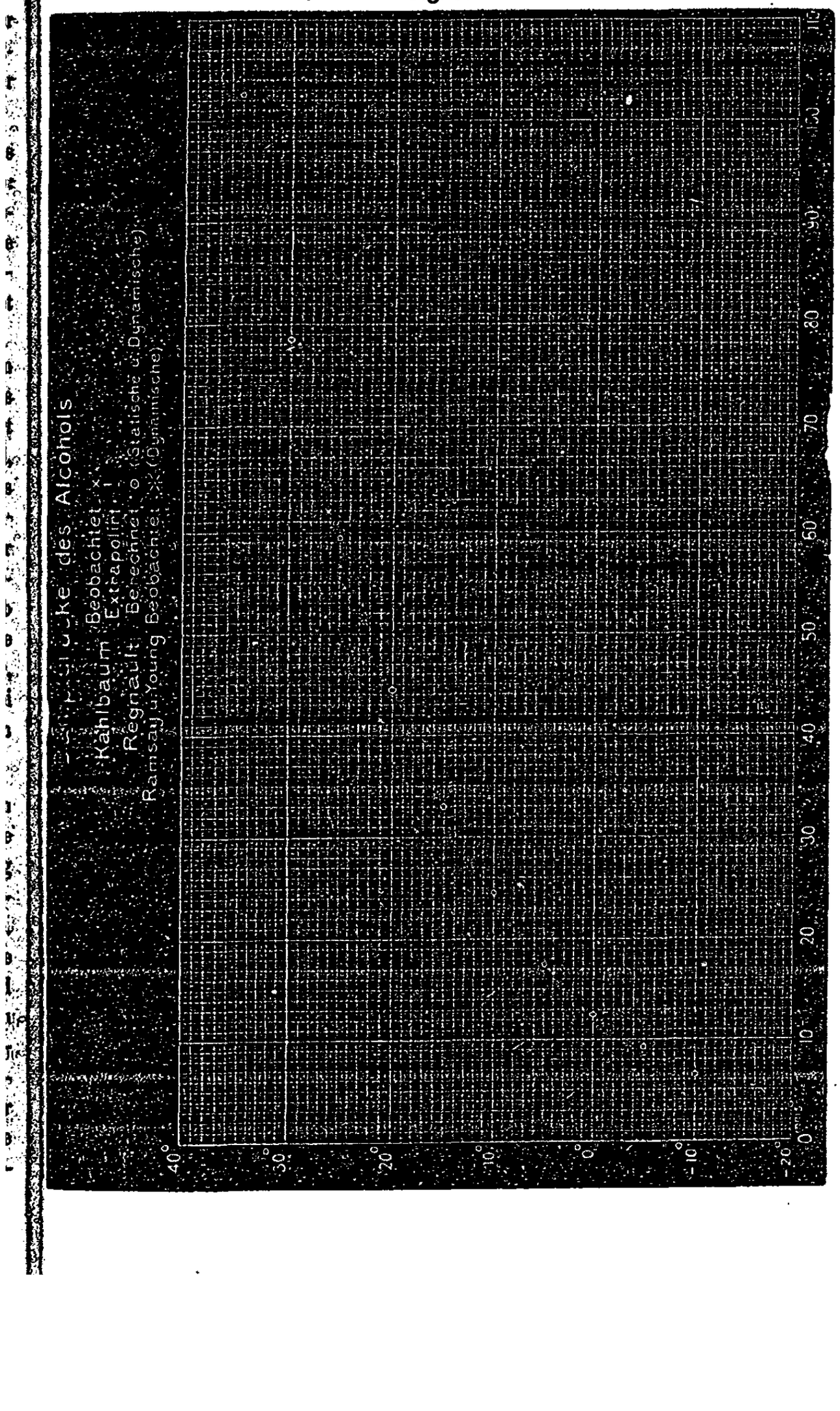
3. Die Richtigkeit des Regnault'schen Satzes kann also als bewiesen angenommen werden. Es fragt sich nun nur noch: Wie kommt es, dass Hr. Kahlbaum entgegengesetzte Resultate erreicht hat? Es ist zwar sehr unangenehm, eine solche Frage zu beantworten, doch muss es geschehen. — Erstens, weil er vermuthlich unreine Substanzen angewendet hat. Darüber berichtet er selbst:

»Die Präparate, die ich benutzte, waren solche, wie sie in möglichster Reinheit aus dem Laboratorium meines Vaters hervorgingen. Die mir genügend bekannte Sorgfalt, die dort auf die Darstellung der verschiedenen Körper verwandt wird, und die aus eigenen Arbeiten geschöpfte Erfahrung, dass es für viele Körper leichter ist, sie im Grossen rein darzustellen, als im Kleinen, waren mir Bürge, dass die von mir angewandten Körper auf das Prädicat »chemisch rein« begründeten Anspruch erheben konnten. Ich glaubte deshalb auf ein jeweiliges Prüfen des Reinheitsgrades wie auf etwaige weitere Reinigungsversuche verzichten zu können, um so mehr, als ich in fast allen Fällen frisch dargestellte Körper, bei denen ich sicher war, dass sie nicht durch Stehen oder durch das Sonnenlicht theilweise zersetzt waren, in Arbeit nahm.«

Zweitens, weil er annimmt, dass die Temperaturen, welche er an seinem Thermometer abliest, wo der dasselbe umhüllende Dampf eine niedrigere Temperatur besitzt, als die der umgebenden Luft, richtig sind; während sie in allen Fällen zu hoch sind, oder, anders ausgedrückt, der wahre Siedepunkt niedriger ist als der von ihm beobachtete. Die Luft wirkt nämlich erhitzend auf die Thermometerkugel (Fig. 2, siehe Seite 2109). Dies haben wir oft bemerkt, und unsere Erfahrung wird von Regnault bestätigt, indem er schreibt: »Mais le réservoir du thermomètre doit plonger dans le liquide bouillant, tout que la température d'ébullition est inférieure à celle de l'air ambiant. Si le réservoir se trouvait dans la vapeur, le thermomètre pourrait indiquer une température trop élevée: ce serait celle de la vapeur surechauffée par l'air ambiant.« Dieser Fehler zeigt sich hauptsächlich bei Kahlbaum's Beobachtungen mit Alkohol und Benzol.

Drittens, weil er selbst zugiebt, dass seine Versuche ohne specielle Sorgfalt ausgeführt worden sind. Es sind keine Correctionen für seine Thermometer- oder für die Barometerhöhen eingeführt.

Fig. 8.



Viertens, weil seine Theorie sich auf Landolt's Angaben stützt. In Bezug darauf haben wir zu bemerken, dass, wenn Landolt's Angaben richtig sind, unsere Kritik wegfällt. Doch erhielt Landolt viel höhere Resultate als andere Beobachter [1]). Mit Essigsäure und mit Buttersäure geben unsere Messungen bei beiden Methoden viel niedrigere Zahlen [2]). Wir haben in der letzten Zeit bewiesen, dass in der Gleichung $R' = R + c(t' - t)$ [für eine Erklärung dieser Arbeit müssen wir auf unsere Originalmittheilungen verweisen [3])] c für mehr als 50 Substanzen constant ist. Die einzigen Ausnahmen, die wir in Bezug darauf bemerkt haben, sind Quecksilber [als von Regnault angegeben, und seine Bestimmungen sind von uns als unrichtig bewiesen worden [4])] und Landolt's Bestimmungen mit Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure. Diese Bestimmungen sind in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. Richardson wiederholt worden, und in seinen Resultaten sowie auch in den unserigen ist c constant.

Schliesslich, weil von einigen mit Fehlern beladenen Zahlen Hr. Kahlbaum oftmals den unteren Theil seiner Curve extrapolirt und dasselbe benutzt, um seine Schlüsse zu ziehen. Dies wird durch einen Blick auf die Curve in Figur 3 (S. 2113) ersichtlich.

Wir haben nämlich die Beobachtungen von Regnault, Kahlbaum und von uns selbst mit Aethylalkohol dargelegt, da hier keine Frage über die Reinheit der Substanz vorkommen kann.

Es ist zu bemerken, dass alle Resultate von Regnault und von uns, die zugleich bei den statischen und dynamischen Methoden gewonnen worden sind, mit einander eine glatte Curve bilden, im Gegentheil zeigen die Beobachtungen des Hrn. Kahlbaum, welche mit Kreuzen × repräsentirt sind, eine Abweichung, welche durch die erhitzende Wirkung der Luft zu erklären ist; und die Ausrufungszeichen ! zeigen die Extrapolation, welche Hr. Kahlbaum sich erlaubt hat.

---

[1]) loc. cit. S. 154.
[2]) Journ. Chem. Soc. 1885, 45.
[3]) Phil. Mag. 1886, 33.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1886, 37.

437. W. P. Bradley: Ueber die Thiënylglyoxylsäure und deren Derivate.

(Eingegangen am 2. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Untersuchungen von Peter, Biedermann u. A. ist die von Ersterem entdeckte Thiënylglyoxylsäure eine der zugänglichsten Verbindungen der Thiophenreihe geworden. Sie bildet das Ausgangsmaterial zur Gewinnung vieler interessanter Körper dieser Gruppe, so namentlich des Thiophenaldehyds, der Thiënylessigsäure, Thiënylglycolsäure etc., und sie hat daher für die Thiophenreihe eine weit höhere Bedeutung als ihr phenyl-haltiges Analogon in der aromatischen Gruppe. Ich habe deshalb, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. V. Meyer, eine eingehende Untersuchung derselben unternommen.

Den Ausgangspunkt zu ihrer Gewinnung bildet das Acetothiënon.

Eine Mischung von 30 g Thiophen, 30 g Acetylchlorid und 70 bis 80 g Petroleumäther wurde langsam vermittelst eines Tropftrichters in einen Kolben fliessen gelassen, welcher 100—150 g Petroleumäther und darin suspendirt, 50 g Aluminiumchlorid enthielt. Schüttelte man nun alle fünfzehn Minuten tüchtig durch, so setzte sich die Reaction gleichmässig fort, indem sich die Doppelverbindung des Aluminiumchlorids und Acetothiënons am Boden des Gefässes abschied.

Nachdem das Zufliessen vollendet, wurde wie gewöhnlich auf dem Wasserbade erhitzt, der Petroleumäther abgegossen und kaltes Wasser hinzugesetzt. Da dieses Verfahren eine starke Verdünnung der Agenzien bedingt, worauf offenbar auch die Biedermann'sche Verbesserung beruht, erhält man gleich ein sehr reines Product.

Dasselbe kann daher ohne weiteres mit Aether abgehoben, gewaschen und fractionirt werden.

Behandelt man nun den abgegossenen Petroleumäther wiederum mit etwas Aluminium- und Acetylchlorid, so steht die Gesammtausbeute wenig der theoretisch berechneten nach.

Thiënylglyoxylsäure.

Die Thiënylglyoxylsäure wurde nach der von A. Biedermann angegebenen Methode dargestellt. Obwohl es mir zwar auf diese Weise einmal geglückt ist, die Oxydation so sorgfältig auszuführen, dass keine nachweisbare Menge β-Thiophensäure gebildet wurde, war das doch meistens nicht der Fall. Es handelte sich daher darum, eine gute Methode zur Trennung der beiden Säuren — der Thiophencarbon- und der Thiënylglyoxylsäure — auszuarbeiten.

Die fractionirte Krystallisation bietet Schwierigkeiten dar, weil die Glyoxylsäure gewöhnlich aus ihren Lösungen als Oel ausfällt. Man erhält sie dagegen im reinen Zustande durch den Process der partiellen Sättigung.

Da sich die vorhandene Menge der β-Thiophensäure nie auf 10 pCt. des ganzen Rohproductes beläuft, schlemmt man letzteres mit wenig Wasser auf, und setzt gleich etwa $^9/_{10}$ der zur vollständigen Sättigung nöthigen Menge Soda hinzu. Zur Beschleunigung der Umsetzung erwärmt man gelinde, bis die Kohlensäureentwickelung aufhört, kühlt alsdann ab, und zieht alles Ungelöste mit Aether aus. Das reine thiënylglyoxylsaure Natrium wird nun mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die freie Glyoxylsäure mit Aether extrahirt.

Dieselbe giebt sich hierbei als die stärkere Säure zu erkennen. Aus dem erstgenannten β-thiophensäurehaltigen Aetherauszug wird die noch vorhandene kleine Menge Glyoxylsäure durch sorgfältige Behandlung in gleicher Weise gewonnen.

Bezüglich der Schmelzpunkte der reinen Säure kann ich im allgemeinen die früheren Angaben von A. Peter, der dieselbe zuerst dargestellt hat, bestätigen. Ist die Säure nun gut zwischen Filtrirpapier abgepresst worden, so wird sie schon bei 58—59° flüssig. Ueber Schwefelsäure nimmt sie aber für einige Zeit einen fortwährend steigenden Schmelzpunkt an, und zwar liegt derselbe:

nach einem Tage bei 86°
nach zwei Tagen bei 90.5°

und bleibt erst nach drei Tagen bei 91.5° constant. (A. Peter, 86°.)

Die Annahme, dass die Glyoxylsäure ein Molekül Wasser aufnehmen könne, und dass der steigende Schmelzpunkt derselben mit dieser Fähigkeit im Zusammenhang stehe, hat sich bei den diesbezüglichen Analysen der Säure bestätigt.

Wasserbestimmung. Krystalle von reiner Säure wurden sorgfältig abgepresst und über Schwefelsäure gestellt. Nach ungefähr 60 Stunden war Gewichtsconstanz eingetreten, indem die Säure wieder bei 91.5° schmolz.

0.3561 g der Säure gaben 0.0348 g Wasser ab.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S).CO.COOH + H_2O$
H_2O	9.77	10.35 pCt.

Salze. Durch Umsetzung der nicht zu verdünnten ammoniakalischen Lösung der Säure mit Metallsalzen erhält man folgende Fällungen:

Silbernitrat, weiss und amorph.

Bleiacetat, weiss: löst sich beim Schütteln wieder auf und krystallisirt nachher in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Eisenchlorid, röthlich und voluminös.

Wismuthnitrat, weiss.

Zinksulfat, schwachgelbe Prismen, langsam entstehend.

Mangansulfat, schöne, feine Nadeln.

Mit Magnesium-, Kupfer-, Baryum-, Calcium-, Nickel- und Uranylsalzen entstehen keine Niederschläge.

Analysirt wurden die Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Zink- und Silberthiënylglyoxalate.

Das Calciumsalz wurde durch Sättigen der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt und bildet sehr dünne, feine Nadeln, die Wasser enthalten.

Letzteres wird schon beim Stehen an der Luft vollständig abgegeben, indem die Krystalle zu einem weissen Pulver zerfallen.

0.0786 g des krystallisirten, gut abgepressten und völlig trockenen Salzes verloren beim Liegen an der Luft allmälig 0.0075 g Wasser und gaben mit Schwefelsäure abgeraucht 0.0283 g Calciumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S.CO.CO_2)_2Ca + 2H_2O$
H_2O	9.54	9.32 pCt.
Ca	10.42	10.36 »

Baryumsalz. Es wurde in derselben Weise wie das Calciumsalz dargestellt und bildet ebenfalls sehr feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln, die an der Luft verwittern.

0.1407 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren im Toluolkocher (107°) 0.0050 g Wasser und ergaben 0.0708 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S.CO.CO_2)_2Ba + H_2O$
H_2O	3.55	3.87 pCt.
Ba	29.59	29.46 »

Kupfersalz. Das Kupfersalz, aus der freien Säure und Kupfercarbonat dargestellt, krystallisirt aus Wasser in ziemlich leicht löslichen, grüngelben Prismen, die zwei Moleküle Wasser enthalten.

0.1607 g des lufttrockenen Salzes verloren im Toluolkocher 0.0146 g Wasser und lieferten 0.0306 g CuO.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S.CO.CO_2)_2Cu + 2H_2O$
H_2O	9.08	8.80 pCt.
Cu	15.20	15.46 »

Zinksalz. Wird die ammoniakalische Lösung der Säure mit Zinksulfat versetzt, so krystallisirt das schöne Zinksalz nach einiger Zeit in grossen, schwach gelblichen Prismen aus. Dieselben enthalten zwei Moleküle Wasser, welche bei 107° abgegeben werden.

0.1142 g des lufttrockenen Salzes gaben im Toluolkocher 0.0101 g Wasser und lieferten 0.0224 g ZnO.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S.CO.CO_2)_2Zn + 2H_2O$
H_2O	8.84	8.76 pCt.
Zn	15.74	15.81 »

Silbersalz. Das Silbersalz wird aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat als ein weisser, amorpher Niederschlag gefällt, welcher sich, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, bräunt.

0.1669 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.0849 g Chlorsilber.

Nimmt man nun an, dass dieses Salz ein Molekül Wasser enthält, so stimmt die gefundene Procentzahl mit der berechneten überein.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.CO.CO_2Ag + H_2O$
Ag	38.25	38.43 pCt.

Höchst wahrscheinlich ist das im Silbersalze wie in der freien Säure enthaltene Wasser nicht Krystall-, sondern Hydratwasser, wie es die Formel

$$C_4H_3SC(OH)_2CO_2H$$

ausdrückt.

Das Hydratwasser, welches bei der Esterificirung wieder zum Vorschein kommt (siehe weiter unten), konnte indessen beim Silbersalz nicht direct bestimmt werden. Bei 125° war noch kein Wasserverlust zu constatiren, und bei höheren Temperaturen erlitt das Salz allmählich Zersetzung.

Nach der schon geäusserten Vermuthung, dass die Säure auch in ihren Salzen die Rolle einer Thiënyldioxyessigsäure spielt, müsste jedes Salz zum mindesten so viel Moleküle Hydratwasser enthalten, als es Säuremoleküle enthält. Von dieser Regel bildet das Baryumsalz eine scheinbare Ausnahme. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt nur ein Molekül Wasser, während das Baryum, als zweiwerthiges Element, zwei Moleküle der Säure bindet. In der That war schon beim Trocknen über Schwefelsäure ein Wasserverlust zu constatiren, derselbe fiel jedoch stets niedriger aus, als die Theorie für ein Molekül verlangt, ohne dass die verschiedenen Bestimmungsversuche mit einander übereinstimmten.

Die durchschnittliche Procentzahl entsprach ungefähr $^3/_4$ Molekülen.

Ester der Säure.

Die Ester wurden dargestellt, indem eine Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde.

Nach Vertreibung des überschüssigen Alkohols auf dem Wasserbade wurde Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel getrennt. Die Ausbeuten waren sehr günstige.

Der Methylester schmilzt bei 28.5°.

0.2223 g gaben 0.3030 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)CO.CO_2.CH_3$
S	18.74	18.82 pCt.

Der Aethylester bildet ein wohlriechendes Oel, welches bei —20° noch nicht erstarrt und bei 264—265° (uncorr.) unter theilweiser Zersetzung siedet.

0.1932 g lieferten 0.2515 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)CO.CO_2.C_2H_5$
S	17.89	17.39 pCt.

Der Versuch, das Säurechlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Glyoxylsäure zu erhalten, blieb ohne Erfolg. Bei der Reaction wurde (unter Abspaltung von Kohlenoxyd?) β-Thiophensäurechlorid gebildet.

Das Säureamid lässt sich dagegen sehr leicht gewinnen, indem man irgend einen Säureester mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak in Berührung bringt. Es scheiden sich nach einiger Zeit schöne, weisse Nadeln aus, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei 88° schmelzen.

0.2119 g gaben 0.3256 g Baryumsulfat und 0.2093 g lieferten 15.1 ccm Stickstoff bei 758 mm Barometerstand und + 4° gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)CO.CO_2.NH_2$
S	21.09	20.66 pCt.
N	8.84	9.03 »

Thiënylglyoxylsäurephenylhydrazid.

Setzt man zu der wässrigen Lösung der Säure die berechnete Menge frisch bereiteten salzsauren Phenylhydrazins hinzu, so scheiden sich sofort intensiv gelbe Nädelchen aus, die, zweimal aus Aether umkrystallisirt, bei 164—165° unter Abspaltung von Kohlensäure schmolzen.

0.1537 g gaben 16.5 ccm Stickstoff bei 19° C. und 746.5 mm Druck gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S).C:(C_6H_5N_2H)CO_2H$
N	11.93	11.38 pCt.

Thiënylisonitrosoessigsäure.

Obengenannte Säure wurde zuerst von A. Peter dargestellt, indem er die mit Soda versetzte berechnete Menge salzsauren Hydroxylamins mit thiënylglyoxylsaurem Natrium in wässriger Lösung stehen liess. Abgesehen von dem grossen Zeitverlust, eignet sich diese Methode nicht zur Gewinnung grösserer Mengen, weil, selbst nach mehrtägigem Stehen, ein grosser Theil der Glyoxylsäure gar nicht angegriffen ist. Vielmehr empfiehlt sich folgendes Verfahren:

Man löst 5 g Thiënylglyoxylsäure in etwa 50 g Wasser und setzt zwei Moleküle (5 g) salzsauren Hydroxylamins in wässriger Lösung hinzu. Ein Theil der Glyoxylsäure wird sofort als Oel abgeschieden.

Man bringt dasselbe durch Zusatz von möglichst wenig Alkohol wieder in Lösung und lässt dann 2—3 Stunden stehen, bis die bald beginnende Ausscheidung von Krystallen aufgehört hat. Alsdann filtrirt man ab und extrahirt die noch in Lösung gebliebene Säuremenge mit Aether.

So wurden 2.2 *g* der Krystalle erhalten, die sich durch ihren Schmelzpunkt und einheitliches Aussehen als vollständig rein erwiesen. Aus dem Aetherextract wurden noch 3 g durch kleine Mengen unveränderter Glyoxylsäure verunreinigter bei 131° schmelzender Säure gewonnen. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhielt man auch hieraus ein reines Product.

Die reine Säure schmilzt bei 137° (A. Peter 136°) unter theilweiser Zersetzung. Durch Aufkochen ihrer wässrigen Lösung entsteht ein eigenthümlich süsslich riechendes Oel, welches bei 180—190° (uncorr.) fast unzersetzt siedet, indessen nicht weiter untersucht wurde.

Die Isonitrososäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe auf, die auf Zusatz von Salpetersäure roth wird und beim Erwärmen wieder in die gelbe Farbe übergeht. Wird zu der gelben schwefelsauren Lösung Phenol hinzugesetzt, so geht die Farbe durch Grün in das tiefste Blau über, welches bei Verdünnung oder Neutralisation verschwindet.

Das Ammoniumsalz giebt mit Metallsalzlösungen folgende Reactionen:

Kupfersulfat, olivengrüne Fällung.
Quecksilberchlorid, weiss, käsig.
Bleiacetat, weiss.
Mangansulfat, fleischfarben.
Chromsulfat, schwachviolett.
Uranylnitrat, orange.
Nickelsulfat, apfelgrün.
Baryumchlorid, weiss, krystallinisch.
Calciumchlorid, weiss, krystallinisch.
Zinnchlorür, gelbe Nadeln.
Wismuthnitrat, weisse Krystalle.
Eisenchlorid, rothe Färbung.

Analysirt wurden die Silber- und Baryumsalze.

Silbersalz. Das Silbersalz ist ein weisser, amorpher Niederschlag.

0.1029 g des lufttrockenen Salzes lieferten 0.0534 g Silberchlorid.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NOH)CO_2Ag$
Ag	39.06	38.85 pCt.

Da das Salz schon bei 110° verpufft, ist es zweckmässig, um Verluste zu vermeiden, gleich mit Königswasser abzurauchen.

Das Baryumsalz wird ebenfalls aus der concentrirten, ammoniakalischen Lösung der Säure durch Baryumchlorid gefällt und bildet

sehr feine, büschelförmig vereinigte Nadeln, die $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthalten. Die directe Bestimmung des Wassers konnte wegen Zersetzung nicht ausgeführt werden.

0.1107 g des lufttrockenen Salzes ergaben 0.0514 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $[(C_4H_3S)C(NOH)COO]_2Ba + 1^1/_2H_2O$
Ba	27.31	27.19 pCt.

Methylester. Der normale Methylester wurde durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in schönen, langen Nadeln, die bei 104—105° vollständig flüssig werden, obgleich Erweichung schon 7—8° niedriger eintritt.

0.1488 g gaben 9.1 ccm Stickstoff, bei 5° und 738 mm Druck gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NOH)COOCH_3$
N	7.26	7.04 pCt.

Der **Aethylester** wurde auf analoge Weise bereitet und krystallisirt ebenfalls in Nadeln, die bei 122—123° schmelzen.

0.1082 g lieferten 6.4 ccm Stickstoff bei 8.5° und 725.5 mm Druck gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NOH)COOC_2H_5$
N	6.82	7.04 pCt.

Vermöge ihres sauren Charakters, welcher durch die Isonitrosogruppe bedingt ist, lösen sich die normalen Ester in Aetzalkalien, nicht aber in Alkalicarbonaten auf. Sie sind befähigt, ein zweites Alkoholradical unter Bildung von disubstituirten Estern aufzunehmen — eine Eigenschaft, welche schon von Ad. Müller an den von ihm beschriebenen analogen Phenylverbindungen, den Estern der Isonitrosophenylessigsäure, beobachtet wurde.

Nach der von Ad. Müller angegebenen Vorschrift liess ich alkoholisches Natriumalkoholat und überschüssiges Jodmethyl auf den Monomethylester einige Stunden unter Erwärmung einwirken, destillirte nachher den Ueberschuss des Jodmethyls und den grössten Theil des Alkohols ab und setzte Wasser reichlich hinzu.

Ein schwachbraunes, esterartig riechendes Oel schied sich aus, welches mit Aether abgehoben und gewaschen wurde. Dass dieser Körper nicht der einfach substituirte Ester war, ging daraus hervor, dass er über Schwefelsäure nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Da derselbe sich, wegen seiner Zersetzlichkeit, nicht durch fractionirte Destillation reinigen liess, konnten durch die Verbrennung nur annähernd stimmende Analysen erzielt werden.

0.1064 g der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 6.2 ccm Stickstoff bei 18° und 750 mm Druck gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NOCH_3)COOCH_3$
N	6.64	7.04 pCt.

Thiënyl-amido-essigsäure, $(C_4H_3S)CH<^{CO_2H}_{NH_2}$.

Behandelt man die Isonitrososäure mit Zinn und Salzsäure, so entsteht durch Reduction der Isonitrosogruppe Thiënylamidoessigsäure oder Thiënylglycocoll. Man übergiesst die zu reducirende Säure (1 Mol.) mit Salzsäure und fügt granulirtes Zinn (2 Mol.) allmählich hinzu. Die Reaction tritt schon in der Kälte ein und wird durch gelindes Erwärmen zur Vollendung gebracht.

Man schüttelt nun die stark saure Lösung mit Aether aus, um etwa gebildete indifferente Körper zu entfernen, fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und dampft die filtrirte Lösung zur Trockne ein. Das Salzsäuresalz der Amidosäure wird auf diese Weise als eine schwach röthlich gefärbte Krystallmasse erhalten, die in wässriger Lösung leicht mit Thierkohle entfärbt werden kann. Aus der concentrirten, filtrirten Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol in glänzenden Blättchen abgeschieden.

0.2192 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.1656 g Silberchlorid.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NH_2HCl)COOH$
Cl	18.68	18.35 pCt.

Zur Darstellung der freien Amidosäure wird das Salzsäuresalz in wenig Wasser gelöst und eine concentrirte Lösung von Natriumacetat hinzugefügt.

Es scheidet sich dann die Säure je nach der Concentration in Blättchen oder Körnchen aus, die im reinen Zustande nicht schmelzen, sondern gegen 235—240° unter Zersetzung als Gas entweichen, wobei sich Ammoniak nachweisen lässt.

0.2017 g Substanz gaben 16.7 ccm Stickstoff bei 22.5° und 740.5 mm Druck gemessen.

	Gefunden	Ber. für $(C_4H_3S)C(NH_2)COOH$
N	9.08	8.92 pCt.

Mit Metallsalzen giebt die Säure folgende Reactionen:

Kupfersulfat, blau, krystallinisch.

Quecksilberchlorid, weiss.

Wismuthnitrat, weiss.

Zinksulfat, weiss, krystallinisch.

Nicht gefällt werden:

Eisen-, Magnesium-, Baryum-, Calcium-, Blei-, Zinn-, Mangan-, Uranyl- und Nickelsalze.

Als charakteristisch für die Amidosäure analysirte ich das Kupfersalz. Das mittelst Kupfersulfat aus concentrirter Lösung gefällte Kupfersalz bildet kleine, hellblaue Kryställchen, die ein Molekül Wasser enthalten.

0.0868 g lufttrockne Substanz verloren bei 107° 0.0042 g Wasser und lieferten 0.0178 g Kupferoxyd.

	Gefunden	Ber. für $[(C_4H_3S)C(NH_2)COO]_2Cu + H_2O$
H_2O	4.04	4.58 pCt.
Cu	16.38	16.12 »

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

436. K. H. Mertens: Die Nitrirung von Di- und Monomethylanilin mit verdünnter Salpetersäure.

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

Giesst man die schwefelsaure Lösung von Di- oder auch von Monomethylanilin vorsichtig in rauchende Salpetersäure und kocht die Flüssigkeit, bis sie durchsichtig geworden ist, so scheidet sich beim Ausfällen mit Wasser ein Tetranitromonomethylanilin (Trinitrophenylmethylnitramin) aus, indem beim Dimethylanilin eine Methylgruppe durch NO_2 ersetzt wird[1]).

Gebraucht man dagegen verdünnte Salpetersäure, so entstehen verschiedene Verbindungen, von denen einige beim Weiternitriren durch fortgesetztes Kochen mit rauchender Salpetersäure das obengenannte Endproduct geben, andere aber zu Trinitromonomethylanilin (Dinitrophenylmethylnitramin) führen.

Verdünnte Salpetersäure und Dimethylanilin.

6 L Wasser und 6 L rohe Salpetersäure wurden gekühlt bis auf 0°. Langsam wurden zugefügt 500 g Dimethylanilin.

Beim jedesmaligen Eingiessen färbt sich die Flüssigkeit grünlich (Nitrosoverbindungen). Bis zum Ende der Operation bleibt die Flüssigkeit ganz klar; sie wird aber zuletzt dunkelbraun gefärbt, bis plötzlich die Farbe in orangegelb wechselt und die Flüssigkeit sich trübt. Man muss fortwährend kühlen.

---

[1]) Romburgh, Rec. Trav. chim. II, 109.

Nach einigen Stunden hat man einen Krystallbrei von rein gelber Farbe erhalten, den man auf dem Colirtuche sammelt. Die ablaufende Mutterlauge kann man nach Zusatz von 1 L Salpetersäure aufs Neue gebrauchen zur Nitrirung von 400 g Dimethylanilin.

Die gelben Krystalle werden ausgewaschen und zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt. Es scheidet sich hierbei 2.5 pCt. eines orangefarbenen Pulvers aus, vollkommen unlöslich in siedendem Alkohol. Die Ausbeute des Hauptproductes betrug 116 pCt. der gebrauchten Dimethylanilinmenge.

Dinitrodimethylanilin, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$.

Grosse, schwefelgelbe Spiesse mit bläulichem Reflex (aus Alkohol) oder grosse, gut ausgebildete, durchscheinende Prismen (aus Benzol).

Leicht löslich in Salzsäure, Benzol, Chloroform, Essigsäure und Alkohol; wenig in kochendem Wasser und Aether.

Das Sonnenlicht färbt es sehr langsam orange. Alkoholfeuchte Krystalle in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, zeigten nach einiger Zeit den Geruch von Aldehyd.

Bei 86° fängt der Körper zu schmelzen an; bei 87° ist er ganz geschmolzen. Auch nach sechszehnmaligem Umkrystallisiren ändert sich dieser Schmelzpunkt nicht. Der von Lippmann und Fleissner[1]) ausgesprochenen Vermuthung, dass in meiner früheren Abhandlung[2]) der dort angegebene Schmelzpunkt von 87° ein eingeschlichener Druckfehler sei und 78° sein müsse, kann ich also nicht beistimmen.

	Ber. f. $C_8H_9N_3O_4$	Gefunden I.	II.	III.
C	45.49	45.36	45.51	45.6 pCt.
H	4.26	4.55	4.49	4.5 »
N	19.90	19.85	—	— »

Mit einer 10 procentigen Kalilauge erhitzt, zerfällt der Körper glatt in Dimethylamin und Dinitrophenolkalium.

Das in Salzsäure aufgefangene Dimethylamin (etwas gelblich gefärbt durch Dinitrophenol) wurde mit Platinchlorid versetzt. Die oft bis 5 cm langen Krystalle vom Platindoppelsalze ergaben:

	Berechnet für $[N(CH_3)_2H_2Cl]_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.
Pl	39.29	39.01	39.24 pCt.

Man erhält ungefähr die Hälfte der theoretischen Ausbeute.

Im Kolben bleibt ein Krystallbrei von Dinitrophenolkalium zurück.

---

[1]) Diese Berichte XIX, Ref. 26.

[2]) Diese Berichte X, 995.

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2OK + ½ aq$	Gefunden I.	II.
K	16.91	17.01	16.91 pCt.
H_2O	3.89	4.34	3.87 »

Ausschütteln der sauren Lösung mit Aether gab bei 114° schmelzendes Dinitrophenol $OH : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$. Hierdurch war auch die Structur des Nitrokörpers festgestellt.

Kocht man das Nitrodimethylanilin mit rauchender Salpetersäure, dann entsteht nur Tetranitromonomethylanilin (Schmelzp. 127°) unter Entwicklung von rothen Dämpfen.

Dinitrodimethylanilinchlorhydrat.

Die leichte Löslichkeit der Nitrobase in Salzsäure schien auf die Existenzfähigkeit des Chlorhydrates zu deuten. Dennoch krystallisirt der Nitrokörper unverändert aus der eingedampften oder mit Wasser versetzten Salzsäurelösung. Durch Quecksilber abgesperrte, trockene Chlorwasserstoffsäure wurde aber sehr rasch absorbirt. Dann wurde bei niedriger Temperatur ein Strom trockener Chlorwasserstoffsäure über abgewogenes, trockenes Dinitrodimethylanilin geleitet, bis keine Gewichtszunahme mehr statt fand.

	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2N[CH_3]_2HCl$	Gefunden
HCl	17.3	16.9 pCt.

Blassgelbe, krümlige Substanz, die an der Luft in wenigen Tagen ihre Chlorwasserstoffsäure vollständig verliert. Beim Erhitzen bis circa 70° findet eine stürmische Gasentwicklung statt, und bleibt die Nitrobase unverändert zurück.

Platindoppelsalz. Das Platinchlorid fügt man zu der Salzsäurelösung des Dinitrodimethylanilins. Schwerer, körniger Niederschlag, oder grosse, braunrothe, durchsichtige Pyramiden. Durch Wasser, Alkohol und Erhitzung über 80° wird der Stoff zersetzt, der aber aus Salzsäure und Platinchlorid umkrystallisirt werden kann.

	Berechnet für $(C_6H_3[NO_2]_2N[CH_3]_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
Pt	23.66	23.4	24.1	23.5	23.5 pCt.

Isodinitrodimethylanilin.

Wenn man das Dimethylanilin zu rasch in die verdünnte Salpetersäure eingiesst oder nicht gehörig abkühlt, so steigt die Temperatur sehr stark, und man bekommt eine halbfeste, schwarzbraune Masse, die sich allmählich auf dem Boden des Gefässes ansammelt. Nach dem

Auskochen mit Alkohol erhält man bis zu 15 pCt. des angewandten Dimethylanilins eines hellorange gefärbten Pulvers, das aus kochendem Phenol umkrystallisirt wurde. Prachtvolle, funkelnde, goldbraune Blättchen. Beim Erhitzen über 250° Schwarzfärbung; bei 272° vollkommene Zersetzung.

	Ber. für $C_8H_9N_3O_4$	Gefunden I.	II.
C	45.49	45.64	45.9 pCt.
H	4.26	4.14	4.1 »
N	19.90	19.9	20.4 »

Beim Kochen mit rauchender Salpetersäure am besten nach vorheriger Lösung in concentrirter Schwefelsäure entsteht unter Entwickelung von rothen Dämpfen nur: Trinitromonomethylanilin oder Dinitrophenylmethylnitramin $C_6H_3(NO_2)_2NNO_2CH_3$.

Durchsichtige, gelbe, oft beinahe farblose Lamellen aus der heissen Lösung in rauchender Salpetersäure nach vorsichtigem Wasserzusatz. Ausserdem löst es sich in Phenol und Anilin. Ueber 220° explodirt es; bei regelmässiger, nicht allzu langsamer Steigerung der Temperatur gewöhnlich bei 224°.

	Ber. für $C_7H_6N_4O_6$	Gefunden I.	II.	III.
C	34.7	34.90	34.91	34.9 pCt.
H	2.47	2.43	2.29	2.5 »
N	23.14	23.2	—	— »

Wenn man das resultirende Product von Dimethylanilin mit verdünnter Salpetersäure mit rauchender Salpetersäure weiter kocht, so erhält man also ein Gemisch von Tetra- und Trinitromonomethylanilin, zu trennen durch Toluol oder heissem Alkohol, worin der letztere Körper unlöslich ist.

Nur sehr starke Kalilauge greift den Körper an, unter Entwickelung von Methylamin. Es gelang mir nicht, das wahrscheinlich entstandene Dinitrophenol zu isoliren; wohl konnte ich salpetrige und Salpetersäure nachweisen. Analog verhält sich Tetranitromonomethylanilin. Dabei entsteht Pikrinsäure. Bei unserm Körper ist die Nitramid-Gruppe viel beständiger. Jedoch verliert der Körper leicht beim Erhitzen mit reducirenden Substanzen die Nitrogruppe am Stickstoff. Beim Kochen mit wenig Phenol entweichen zuletzt Ströme von Stickoxyd, indem wahrscheinlich das Phenol oxydirt wird und zwei Methylimidgruppen mit einander verkettet werden zu einer Dimethylazo-Gruppe.

Auch andere Körper wirken in derselben Weise ein, z. B. Anilin, Dimethylanilin, Glycerin, Paraffin und Nitrobenzol; nur ist das Product nicht so rein.

Nach Abkühlung des Erhitzungsproducts mit Phenol erstarrt beinahe alles zu einem prachtvollen, rothen Körper, der mit Alkohol ausgekocht und noch einmal aus Phenol umkrystallisirt wird.

Tetranitrodimethylazobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2N(CH_3)-N(CH_3)C_6H_3(NO_2)_2$.

Feurig rothe, feine Nadeln, dem Jodquecksilber täuschend ähnlich. Löslich in kochendem Phenol, wenig in kaltem. Ueber 200° wird es allmählich dunkler gefärbt bis zur vollständigen Zersetzung.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_6O_8$	Gefunden I.	II.	
C	42.86	43.6	—	pCt.
H	3.06	3.7	—	»
N	21.42	21.6	21.4	»

Kochende Salpetersäure verwandelt den rothen Körper wieder glatt in das gelbe Trinitromonomethylanilin. Kochende Kalilauge wirkt nicht ein; ebenso wenig Zinn und Salzsäure.

Verdünnte Salpetersäure und Monomethylanilin.

10 g Monomethylanilin wurden gelöst in 100 g Salpetersäure mit 50 g Wasser und vorsichtig bis 60° erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelgrün, dann plötzlich braun und die heftige Reaction tritt ein. Man kühlt ab und erhält ein schwarzes Oel, vollständig löslich in Alkohol. Das Oel wird mit rauchender Salpetersäure gekocht und mit Wasser gefällt. Die gelbe Masse wird mit Toluol ausgekocht und aus rauchender Salpetersäure umkrystallisirt. Es war Trinitromonomethylanilin.

	Ber. für $C_7H_6N_4O_6$	Gefunden
N	23.1	23.2 pCt.

Mit Phenol erhitzt gab es das Nitroazoderivat.

Amsterdam, Universitätslaboratorium.

439. R. Leuckart und E. Bach: Ueber die Einwirkung von Ammoniumformiat auf Benzaldehyd und Benzophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 17. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit[1]) theilte der Eine von uns mit, dass es ihm gelungen sei, durch Kochen von Benzaldehyd mit Formamid resp. Ammoniumformiat in ziemlich erheblicher Menge Tribenzylamin darzustellen. Dasselbe bildet sich neben anderen Reactionsproducten durch eine Reduction des Aldehydes, welche auf die Wirkung von nascirendem Kohlenoxyd zurückzuführen ist. Wir haben gemeinschaftlich diese Reaction wieder aufgenommen, dieselbe in ihrem Verlaufe festzustellen und auf ihre allgemeine Anwendbarkeit zu prüfen.

Zunächst wurde Benzaldehyd in der früher bereits mitgetheilten Weise mit Ammoniumformiat gekocht, das Reactionsproduct durch seine Löslichkeit in Alkohol in zwei Fractionen getheilt und zunächst der lösliche Theil auf seine Bestandtheile geprüft. Ausser Tribenzylamin gelang es uns in demselben nachzuweisen bezw. zu isoliren: Formyldibenzylamin, Dibenzylamin, Formylmonobenzylamin und Monobenzylamin; die in Alkohol fast unlöslichen hoch schmelzenden Producte haben wir indess noch nicht näher untersucht.

Als Formyldibenzylamin haben wir die bereits früher erwähnte bei 52° schmelzende Verbindung erkannt. Sie siedet oberhalb 360° unter theilweiser Zersetzung, giebt beim Verseifen mit Salzsäure Dibenzylaminchlorhydrat, und lässt sich aus diesem beim Erhitzen mit Natriumformiat mit allen charakteristischen Eigenschaften zurückerhalten:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ H \end{matrix}\right\} NHCl + HCOONa = H_2O + NaCl + \left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ HCO \end{matrix}\right\} N.$$

Auch die Analyse ergab Zahlen für die Verbindung $C_{15}H_{15}NO$:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C_{15}	80.00	80.07	— pCt.
H_{15}	6.69	6.70	— »
N	6.22	6.24	6.45 »
O	7.09	—	— »

Substanz I war bei der Reaction aus Benzaldehyd, die für Analyse II synthetisch aus Dibenzylaminchlorhydrat erhalten. Freies Dibenzylamin konnten wir ebenso wie das charakteristische Monobenzylamin,

[1]) Diese Berichte XVIII, 2341.

welches letztere als Formylverbindung enthalten war, aus dem Rückstande nach der Isolirung von Formyldibenzylamin gewinnen, bei einem anderen Versuche liess sich auch freies Monobenzylamin dem Rohproducte durch Ausschütteln mit Wasser entziehen.

Allerdings entsteht es ebenso wie seine Formylverbindung in nur untergeordneter Menge, während 35—40 pCt. vom angewandten Aldehyd an tertiärer, 10—15 pCt. an secundärer Benzylaminbase gewonnen werden; ein Theil des Benzaldehydes bleibt unverändert, während bis zu 20 pCt. an den in Alkohol schwer löslichen, hoch schmelzenden Nebenproducten gebildet werden.

Gelang es so, durch Kochen mit Ammoniumformiat in ziemlich erheblicher Weise den Aldehyd durch Sauerstoffentziehung und Ammoniakzufuhr in das zugehörige Amin überzuführen, so lag der Versuch nahe, dieselbe Reaction auf andere Aldehyd- bezw. Keton-artige Substanzen auszudehnen. Wir versuchten in erster Linie das Benzophenon dementsprechend in Benzhydrylamin überzuführen:

$$(C_6H_5)_2C\overline{O + CO} + NH_3 = CO_2 + (C_6H_5)_2CHNH_2.$$

Benzophenon wurde mit 1½ Theilen festem Ammoniumformiat 4—5 Stunden im geschlossenen Rohre auf 200—220° erwärmt. Beim Erkalten öffneten sich die Röhren unter Druck, wobei Kohlensäure und Kohlenoxyd, ebenso $CO(ONH_4)_2$ nachzuweisen waren. Die Masse war fest, wurde mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Sie ist völlig einheitlich, krystallisirt in dicken Prismen, zeigt den constanten Schmelzpunkt 132° und siedet oberhalb 360° unzersetzt. Die Analyse wies auf eine Verbindung $C_{14}H_{13}NO$ hin:

I. 0.319 g Substanz ergaben 0.9325 Kohlensäure entsprechend 79.7 pCt. Kohlenstoff und 0.1788 g Wasser = 6.22 pCt. Wasserstoff.

II. 0.400 g ergaben 23.4 ccm Stickstoff, gemessen bei 18° und 748 mm, entsprechend 0.0266 g Stickstoff = 6.64 pCt. für $C_{14}H_{13}NO$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{14}	80.0	79.7	—	pCt.
H_{13}	5.7	6.2	—	»
N	6.66	—	6.64	»
O	7.61	—	—	»

Zur weiteren Identificirung wurde die Substanz mit alkoholischer Salzsäure verseift; es resultirte ein Chlorhydrat, welches mit Natriumformiat trocken erhitzt, den ursprünglichen Körper regenerirt. Derselbe stellt demnach die Formylverbindung einer Base dar: Formylbenzhydrylamin:

$$(C_6H_5)_2CH.NHHCO.$$

Die Verbindung entsteht fast quantitativ bei der Reaction zwischen Benzophenon und Ammoniumformiat, welche demnach gemäss der Gleichung verläuft:

$$(C_6H_5)_2CO + 3HCOONH_4 = (COONH_4)_2 + CO + 2H_2O + (C_6H_5)_2CHNHHCO.$$

Die Zusammensetzung der Base wurde ferner durch ihr Chlorhydrat und Platindoppelsalz controlirt. Ersteres krystallisirt in langen Nadeln und schmilzt bei 270°. 0.3820 g lieferten 21.8 ccm Stickstoff, gemessen bei 23° und 749 mm Bar., entsprechend 0.0242 g Stickstoff = 6.34 pCt.

Das Chlorhydrat $(C_6H_5)_2CHNH_2HCl$ enthält 6.38 pCt. Stickstoff.

Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat: 0.2549 g des Chlorhydrats lieferten 0.1653 Chlorsilber, entsprechend 0.04097 g Chlor = 16.07 pCt.; für die Formel berechnet = 16.17 pCt.

Das Platindoppelsalz wird aus wässeriger Lösung in lanzettförmigen Nadeln erhalten und zeigt über Schwefelsäure getrocknet die Zusammensetzung:

$$[(C_6H_5)_2CHNH_2HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O.$$

Das Chlorhydrat mit Natronlauge zersetzt, liefert die freie Base, welche von stark alkalischer Reaction, begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht und ein festes bei 91° schmelzendes Carbonat bildet. In reinem Zustande bildet sie ein farbloses Oel, welches bei 288—289° unzersetzt siedet; die Analyse bestätigte die Zusammensetzung für:

$$(C_6H_5)_2CHNH_2 = C_{13}H_{13}N.$$

	Berechnet	Gefunden
N	7.64	7.17 pCt.

Ihr Charakter als primäre Basis zeigt sich ferner durch die charakteristische Carbylamin-Reaction, sowie das Verhalten gegen Kaliumisocyanat. Das Chlorhydrat lieferte uns hierbei den Benzhydrylharnstoff:

$$(C_6H_5)_2CH.NH.CO.NH_2,$$

welcher aus heissem Wasser Alkohol oder Aether vom Schmelzpunkt 143° erhalten wurde.

0.2797 g desselben ergaben 30.3 ccm Stickstoff, gemessen bei 23° und 752 mm Druck, entsprechend 0.0339 g Stickstoff = 12.08. Der Körper $C_{14}H_{14}N_2O$ enthält 12.38 pCt. Stickstoff.

Wir glauben demnach die Base als primäre hinreichend charakterisirt zu haben und dieselbe gemäss ihrer Bildungsweise aus Benzophenon, in Analogie mit der Benzylaminbildung aus Benzaldehyd als Benzhydrylamin auffassen zu sollen. Dasselbe ist bereits früher von

Balsohn und Friedel [1]) beim Behandeln von Diphenylbrommethan mit Ammoniak erhalten worden. Dasselbe entsteht so neben anderen Producten, von welchen es durch Ueberführung in das Chlorhydrat getrennt wurde. Auf eine Verunreinigung mit der hauptsächlich entstehenden secundären Verbindung führen wir einige abweichende Beobachtungen mit den Angaben von Friedel und Balsohn zurück.

Die Reaction zwischen Ammoniumformiat scheint nicht auf diese beiden, die Carboxylgruppe enthaltenden Substanzen, beschränkt zu sein; beim Behandeln von Benzoïn, Benzil u. s. w. erhielten wir z. B. ebenfalls schön krystallisirte Producte, welche wir ausführlich untersuchen werden; namentlich werden wir das dem Aethylendiamin entsprechende Diphenyläthylendiamin

$$C_6H_5 . CH . NH_2$$
$$C_6H_5 . CH . NH_2$$

darzustellen versuchen.

Von allgemeinerer Bedeutung schien uns ferner der Versuch zu sein, Campher, dessen Carbonylgruppe durch die verschiedensten Reactionen festgestellt ist, in Bezug auf sein Verhalten gegen Ammoniumformiat zu prüfen. Wenn auch diese Versuche noch nicht zum Abschluss gebracht sind, bemerken wir schon jetzt, dass wir beim Behandeln von Campher mit Ammoniumformiat bei 230—240° eine feste Masse erhielten, aus welcher wir einen schön krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 60° isoliren konnten. Dasselbe hat den Charakter einer Formylverbindung, giebt beim Verseifen mit Salzsäure ein Chlorhydrat, aus welchem sich eine eigenthümlich piperidinartig, dabei auch an Campher erinnernd riechende Basis ausscheiden lässt. Dieselbe destillirt unzersetzt bei 199—200°, schmilzt gegen 158° und hat nichts gemein mit dem Camphylamin Goldschmidt's [2]). Wir sind mit der Untersuchung derselben beschäftigt und werden auch das Verhalten des Menthols bezw. Carvols, welche ebenfalls durch die Ketongruppe charakterisirt sind, in der angedeuteten Richtung prüfen.

---

[1]) Bulletin de la société chim. de Paris 33, 587.
[2]) Diese Berichte XIX, 708.

440. Victor Meyer: Notiz, betreffend die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Lactone.

(Eingegangen am 19. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem die Notiz von F. Münchmeyer und mir — Diese Berichte XIX, S. 1706 — bereits gedruckt war, erfuhr ich durch freundliche Mittheilung des Hrn. Emil Fischer, dass Hr. W. Wislicenus im Würzburger Laboratorium schon früher die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Lactone zu studiren begonnen hat. Ich werde daher die Versuche nicht weiter fortsetzen und bemerke heute nur noch, dass die l. c. gemachte Angabe über den Schmelzpunkt des Phtalid-Hydrazids nicht 175°, sondern 165° lauten soll.

Göttingen, Universitäts-Laboratorium.

---

441. A. Wülfing: Zur Trennung der Toluidine.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem letzten Hefte der Berichte, S. 1717 ersehe ich, dass Hr. L. Lewy ein Verfahren zur Trennung der Toluidine veröffentlicht und in meiner Fabrik angestellte Versuche als Beleg für seine Behauptung, reines Orthotoluidin und reines Paratoluidin zu erhalten, angeführt hat. Ich halte es für meine Pflicht zu constatiren, dass das nach diesem Verfahren erhaltene Paratoluidin sehr unrein war und dass das sogenannte Orthotoluidin nach der Rosenstiehl'schen Untersuchungsmethode einen Gehalt von ca. 4 pCt. Paratoluidin zeigte, gleichgültig, ob das Orthotoluidin den im Laboratorium oder in der Fabrik in grösserem Maassstabe ausgeführten Versuchen entstammte. Den gleichen Gehalt zeigte auch eine Probe, welche Hr. Lewy mir im Juni als »chemisch rein« übersandte. Sämmtliche Versuche und die Analysen der erhaltenen Producte wurden von Hrn. Lewy persönlich ausgeführt; bei der Untersuchung des im Betriebe erhaltenen Orthotoluidins verzichtete er sogar auf die Wägung des erhaltenen oxalsauren Paratoluidins.

Demnach ist es mir unverständlich, dass Hr. Lewy behauptet, das nach seinem Verfahren erhaltene Orthotoluidin zeige nach dem Rosenstiehl'schen Verfahren keinen Gehalt an Paratoluidin. Auch verstehe ich nicht, wie Hr. Lewy sich auf die in meiner Fabrik angestellten Versuche berufen kann, da deren Ausfall seine Behauptungen doch durchaus nicht bestätigt hat.

---

442. B. Tollens: Ueber das Formaldehyd.

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

Vor 3—4 Jahren habe ich kurz in Diesen Berichten[1]) und ausführlich in der von Nobbe redigirten Zeitschrift[2]) über längere Reihen von Versuchen mit Formaldehyd berichtet und habe ich die Darstellung des Formaldehydes nach Hofmann's Methode des Leitens von Methylalkoholdampf mit Luft über erhitztes Platin mittelst eines vervollkommneten Apparates, sowie verschiedene Umwandlungen des Formaldehydes, u. a. diejenige mit alkalischen Basen (Baryt), wobei Butlerow's Methylenitan entsteht, beschrieben.

Hinsichtlich des Methylenitans war ich zu dem Schlusse gekommen, dass es nicht zu den Kohlenhydraten gehört, weil es nicht der Gährung fähig ist, nicht das polarisirte Licht dreht, und besonders, weil es beim Kochen mit Schwefel- oder Salzsäure nicht Lävulinsäure, sondern (mit Schwefelsäure) Milchsäure entstehen lässt.

Vor einigen Monaten ist nun von O. Loew[3]) eine Abhandlung erschienen, in welcher dieser Autor eine ergiebige Methode zur Darstellung von Formaldehyd mittheilt, ferner die Umwandlung desselben mittelst Kalk in eine syrup- oder gummiartige Substanz beschreibt, und behauptet, letztere Substanz gehöre zu den Zuckerarten, so dass er sie »Formose« genannt hat.

Begreiflicherweise hat diese Mittheilung mein grösstes Interesse erregt, und somit habe ich, soweit es meine Zeit erlaubte, einen Theil der Loew'schen Arbeit wiederholt. Ich würde jedoch mit der Veröffentlichung meiner Resultate bis zur Vollendung meiner Arbeit gewartet haben, wenn nicht im letzten Hefte dieser Berichte von A. Wohl[4]) eine hübsche Arbeit über Formaldehyd und Hexamethylenamin aus Methylal und über Derivate des Hexamethylamins gekommen wäre, welche es mir wünschenswerth erscheinen lässt, meine einstweilen erhaltenen Resultate kurz zu publiciren, da ich die augenblicklich beste Methode der Darstellung von Formaldehyd zu besitzen glaube.

Mit meinem früher beschriebenen, mit Platinspirale versehenen Apparate (Abbildungen s. Versuchs-Stationen l. c.) konnte ich, wie

---

[1]) Diese Berichte XV, 1629, 1828; XVI, 917.

[2]) Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 29, S. 355.

Diese ausführliche Arbeit scheint wenig bekannt geworden zu sein, so ist sie augenscheinlich auch Loew unbekannt geblieben; s. a. Pratesi, Gazz. chim. XIV, 226.

[3]) Journ. f. prakt. Chem. 33, S. 321. Habilitationsschrift vom Verfasser mir zugesandt.

[4]) Diese Berichte XIX, 1840.

angegeben, beliebige Mengen Methylalkohol verbrennen, erhielt jedoch im Allgemeinen nur geringe Mengen Formaldehyd, wenn ich auch durch verschiedene Operationen zu den grössten Concentrationen und zu erheblichen Mengen festen Oxymethylens gelangt war.

Loew hat nun das Platin durch Kupferdrathnetz ersetzt und arbeitet im übrigen ungefähr, wie ich es gethan hatte, nur dass er den Methylalkohol nicht anwärmt, und giebt an, dass er viel grössere Concentrationen an Formaldehyd gewonnen hat, als früher zu erhalten waren.

Ich habe nach dem Erscheinen der Loew'schen Arbeit sofort meinen Apparat statt mit Platin mit einer Spirale aus Kupferdrathnetz, wie sie bei der Verbrennung stickstoffhaltiger, organischer Körper in Anwendung kommen, versehen und nach Ueberwindung einiger Schwierigkeiten ihn zum Arbeiten gebracht.

Hierbei bemerkte ich, dass das Kupfer zum Einleiten der Reaction viel grössere Erhitzung braucht als das Platin, und dass, falls man wie Loew verfährt, d. h. ohne Anwärmung des Methylalkohols (Methylalkohol puriss. von Kahlbaum vom spec. Gewicht 0.796), die Verbrennung des Methylalkohols meist mit Flamme vorgeht und die Ausbeute an Formaldehyd recht gering ist.

Ferner sah ich, dass das Kupfer an der der Luftzuführung zugewandten Seite z. Th. zusammenschmilzt und dass nach einiger Zeit das erweichte böhmische Rohr zerstört wird. Stets habe ich das böhmische Rohr rechts und links vom Kupfer mit Asbestdiaphragmen erfüllt, um Explosionen zu vermeiden.

Auf diese Weise bin ich also nicht zu befriedigendem Resultate gelangt, wohl aber, als ich ebenso wie früher von mir beschrieben verfuhr, nämlich unter Beibehaltung alles übrigen den Methylalkohol während des Durchleitens von Luft im Wasserbade erwärmte. Jetzt ging wegen der im Luftstrome vorhandenen grösseren Menge Methylalkohol die Verbrennung ohne Flamme und weniger weitgehend vor sich, und in der That ist dann die Ausbeute an Formaldehyd eine ausserordentliche und viel besser als bei Anwendung von Platin.

Ich habe meinen früheren Apparat später auf die Weise modificirt, dass ich bei vollständiger Beibehaltung des Wasserbades sammt Inhalt (Thermoregulator, Methylalkoholkolben, Thermometer) wie Loew den Kühler fortgelassen und statt Pulsion der Luft Aspiration an der letzten Vorlage angewandt habe. Die Destillationsproducte sauge ich durch 4 Flaschen, von welchen die beiden ersten leer sind, die dritte mit etwas Wasser, die vierte mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon versehen ist.

Auf dem Methylalkoholkolben habe ich eine Hahnbürette angebracht, durch welche man während des Arbeitens stets neue Mengen Methylalkohol einfliessen lässt, auf diese Weise den Apparat von

Morgen bis Abend im Gange hält und etwas über 700 g Methylalkohol pro Tag verbraucht. Die Asbest-Diaphragmen habe ich stets beibehalten.

In einigen bei verschiedener Temperatur des Wasserbades ausgeführten Tagesoperationen habe ich das Formaldehyd der in den vorgelegten Flaschen condensirten Flüssigkeiten nach Legler theils durch Titriren mit Ammoniak und Oxalsäure, theils durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammon bestimmt und in den verschiedenen Flüssigkeiten bei 28—32° des Wasserbades in Summa 17.95 pCt., bei 38—44° 28.9 pCt., bei 45—50° 31.15 pCt. des Methylalkohols an Formaldehyd erhalten.

Also werden bei Erwärmung auf 45—50° über 30 pCt. des Methylalkohols an Formaldehyd erhalten und wirkt das von Loew eingeführte erhitzte Kupfer unter diesen Umständen weit günstiger als Platin.

Der Inhalt der ersten Vorlage ist der concentrirteste, so hielt er z. B. bei 28—32° gewonnen 36.11 pCt., bei 38—44° 21.25 pCt., bei 45—50° 42.89 pCt. Formaldehyd. Näheres werde ich in der ausführlichen Abhandlung geben.

Aus den concentrirtesten Flüssigkeiten lässt sich mit grosser Leichtigkeit Oxymethylen herstellen, und zwar auf 3 Weisen:

a) durch Verdunstenlassen über Schwefelsäure auf Tellern in dem von mir früher angewandten Dampftopfexsiccator,
b) durch Abdestilliren von $^2/_3$—$^3/_4$ der Flüssigkeit aus einer Retorte im Vacuum und im Wasserbade, worauf der Rückstand nach dem Ausgiessen in eine Schale über Schwefelsäure bald erstarrt und allmählich hart wird,
c) nach Pratesi's[1]) Art durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure.

Aus allen Lösungen kann man durch Versetzen mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammon, Verdunsten im Wasserbade bis zu beginnender Ausscheidung von fester Substanz und Eintrocknen in einer Platinschale auf kleiner Flamme und unter Bearbeitung mit einer Mörserpistille schneeweisses, trocknes Hexamethylamin in beträchtlichen Mengen annähernd quantitativ gewinnen.

Jedenfalls ist die eben beschriebene Art zu arbeiten die augenblicklich vollkommenste Methode der Darstellung von Formaldehyd, mittelst welcher man sich in kurzer Zeit Literweise 30—40procentige Formaldehydlösungen und Hunderte von Grammen an Oxymethylen und Hexamethylenamin verschaffen kann.

---

[1]) Gazzeta chimica XIV, 225.

In Gemeinschaft mit C. Wehmer habe ich ferner gesucht, der von Loew als »Formose« beschriebenen Substanz näher zu treten, und zwar haben wir möglichst genau nach den Angaben Loew's die Condensation mit Kalk in der Kälte ausgeführt und mehr oder weniger gelbe, glycerinartig schmeckende Syrupe von den beschriebenen Eigenschaften erhalten.

Mit Prüfung dieser dem von mir früher erhaltenen Methylenitan sehr ähnlichen Stoffe sind wir noch beschäftigt; ich möchte jedoch jetzt schon angeben, dass dieselben (wenigstens die bei weitem grösste Menge des Syrups) uns nicht zu den eigentlichen Kohlenhydraten zu gehören scheinen, denn nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen geben sie beim Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure, obgleich sie viel Huminsubstanz bei dieser Behandlung abscheiden, nicht Lävulinsäure (oder nur geringe Andeutungen der letzteren), zeigen also nicht diese, wie ich mit v. Grote, Kehrer und anderen Mitarbeitern, zuletzt mit Kent[1]) und Wehmer[2]) nachgewiesen habe, für alle wirklichen Kohlenhydrate charakteristische und leicht zu erzielende Reaction, denn es gelang, obgleich die erhaltenen Flüssigkeiten die (übrigens vielen anderen Stoffen, so auch der Milchsäure zukommende) Reaction der Jodoformbildung mit Jod und Natron[3]) zeigten, bis jetzt nicht, das charakteristische Silberlävulat zu erhalten. Ob dies später vielleicht noch gelingen wird, ob sich mit Schwefelsäure Milchsäure bildet, wie ich sie bei der gleichen Reaction aus Methylenitan[4]) erhalten habe, kann ich noch nicht mit Gewissheit sagen.

Hierüber, sowie über Condensationen mit anderen Aldehyden, so besonders über den früher von mir beschriebenen, schön krystallisirten Körper[5]) aus Formaldehyd und Acetaldehyd, welchen ich jetzt in relativ grosser Menge erhalten habe, hoffe ich, bald näheres berichten zu können.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 668; XVIII, 188 Ref. Ann. Chem. Pharm. 227, 227.

[2]) Diese Berichte XIX, 707.

[3]) Diese Berichte XIV, 1950.

[4]) Diese Berichte l. c. S. 920. Vers.-Stat. l. c. S. 385.

[5]) Diese Berichte l. c. S. 921. Vers.-Stat. l. c. S. 391.

443. Werner Kelbe und H. Stein: Ueber die Einwirkung von Brom auf die wässrigen Lösungen der Xylolsulfosäuren.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 26. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Beim Vermischen einer verdünnten wässrigen Lösung der *o*-Xylolsulfosäure ($C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{S}O_3H$) mit einer Lösung der berechneten Menge Brom in Salzsäure bei etwa 40° schied sich ein Oel ab, welches beim Abkühlen zum Theil erstarrt. Die von dem nicht erstarrten Oel getrennten, und aus Petroläther umkrystallisirten Krystalle schmolzen bei 85.5°. Sie enthielten 60.32 pCt. Brom, und waren demnach das von Jacobsen [1]) beschriebene Dibromorthoxylol, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{B}r.\overset{5}{B}r$.

Das von dem festen Dibromorthoxylol abgesaugte Oel wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst, diese Lösung mit Wasser verdünnt, mit Baryumcarbonat neutralisirt, heiss filtrirt, und zur Krystallisation eingedampft.

Es krystallisirte ein Baryumsalz in Gestalt langer Nadeln aus, welches die Zusammensetzung $(C_6H_2.CH_3.CH_3.Br.SO_3)_2Ba + 3H_2O$ zeigte. Es war in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich.

Das aus dem Baryumsalz erhaltene Brom-*o*-xylolsulfamid krystallisirte aus Alkohol in Nadeln, die bei 208.5—210° schmolzen. Es ist in kaltem Alkohol schwer und in kochendem nicht viel leichter löslich.

Wir glauben zu der Annahme berechtigt zu sein, dass die aus dem flüssigen Bromorthoxylol entstandene Bromorthoxylolsulfosäure mit der von Jacobsen [2]) beschriebenen identisch ist. Wir wollen sie α-Bromorthoxylolsulfosäure nennen. Demnach müsste die Constitution des aus der *o*-Xylolsulfosäure durch die Einwirkung von Brom und Wasser entstandenen Bromorthoxylols $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{B}r$ sein. Daraus folgt weiterhin, dass das Brom, indem es die Sulfogruppe verdrängte an die Stelle derselben trat.

Ausser dem Mono- und Dibromxylol entstehen bei der Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der *o*-Xylolsulfosäure noch zwei Bromorthoxylolsulfosäuren, von denen die eine mit der obigen nicht identisch ist. Für diese bleibt noch die Formel $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{3}{B}r.\overset{4}{S}O_2OH$ oder $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{S}O_2OH.\overset{6}{B}r$ übrig.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2377.
[2]) Diese Berichte XVII, 2374.

β-Bromorthoxylolsulfosäure. Das Baryumsalz dieser Säure erhielten wir, indem wir die von dem Oel getrennte wässerige Lösung mit Natriumcarbonat neutralisirten und zur Trockene verdampften. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen, und die alkoholische Lösung wieder zur Trockene verdampft. Die concentrirte wässerige Lösung des hier bleibenden Rückstandes wurde mit der concentrirten Lösung des zu der Umsetzung nöthigen Chlorbaryums bei Siedehitze vermischt und erkalten gelassen. Die Flüssigkeit erstarrte zu einem fast festen Klumpen, der durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig kaltem Wasser vom Chlornatrium so ziemlich befreit wurde.

Aus der heissen Lösung der so erhaltenen Baryumsalze schied sich zuerst ein Salz in Gestalt von in Wasser schwer löslichen Nadeln aus, deren Zusammensetzung der Formel

$$(C_6H_2 . CH_3 . CH_3 . SO_3 . Br)_2Ba + 4H_2O$$

entsprach.

Das aus demselben dargestellte **β-Bromorthoxylolsulfamid** krystallisirte in derben Nadeln, die in heissem Alkohol leicht löslich waren. Schmelzpunkt 186.5°. Als die von dem β-bromorthoxylolsulfosauren Baryum abgesaugte Mutterlauge weiter eingedampft wurde, krystallisirte ein Baryumsalz in Form undeutlicher kleiner Blättchen oder Warzen aus, welches sich in Wasser leicht löste, und nach mehrmaligem Umkrystallisiren die Zusammensetzung

$$(C_6H_2 . CH_3 . CH_3 . Br . SO_3)_2Ba + H_2O$$

zeigte. Das daraus dargestellte Sulfamid schmolz anfänglich zwischen 197 und 199°. Der Schmelzpunkt stieg aber schon nach einmaligem Umkrystallisiren auf 208.5°, aus der Mutterlauge liess sich das bei 144° schmelzende *o*-Xylolsulfamid isoliren.

Demnach scheint es so, als ob das Baryumsalz nichts Anderes wäre als mit *o*-xylolsulfosaurem Baryum verunreinigtes α-bromorthoxylolsulfosaures Baryum. Wie es kommt, dass dies sonst schwer lösliche Salz plötzlich leicht löslich wird, können wir einstweilen nicht erklären.

Auch auf die *m*-Xylolsulfosäure ($C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{S}O_3H$) äusserte sich die Wirkung des Broms in der Weise, dass gleichzeitig Schwefelsäure, Mono- und Dibromxylol, und Bromxylolsulfosäure entsteht.

Das bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der *m*-Xylolsulfosäure sich abscheidende Oel lieferte abgekühlt Krystalle, die sich durch Absaugen von dem flüssig gebliebenen Theil trennen liessen. Nachdem sie aus einer Mischung von Aether und Alkohol umkrystallisirt waren, schmolzen sie bei 72°. Sie sind das **Bibrom-***m*-**Xylol** $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{B}r$ (vergl. weiter unten).

Aus dem flüssig gebliebenen Theil liess sich durch fractionirte Destillation und Abkühlen des höher siedenden Theils nochmals Bibromxylol gewinnen, der Rest war Monobromxylol, das wahrscheinlich noch etwas Bibromxylol erhielt. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler ging es bald in die bei 210° schmelzende Brom-*m*-tolylsäure über. Gleichzeitig entstand noch eine bei 130° schmelzende Säure, die wir aber noch nicht weiter untersucht haben.

Die Bromxylolsulfosäure, welche hier entstanden war, ist die schon früher von Weinberg[1]) in ähnlicher Weise dargestellte, deren Constitution nach demselben $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{6}{B}r . SO_2\overset{4}{O}H$ ist. Auffallend war das Verhalten des aus der reinen Bromxylolsulfosäure durch überhitzten Wasserdampf abgespaltene Bromxylols gegen verdünnte Salpetersäure. Während das nach gewöhnlicher Methode dargestellte, und ebenso das vorhin erwähnte Monobromxylol sich durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure leicht oxydiren lassen, bleibt die Salpetersäure auf das aus der Bromxylolsulfosäure erhaltene ohne Wirkung. Durch Kaliumpermanganat wird es in eine bei 280° unter Bräunung schmelzende Bromisophtalsäure verwandelt.

Durch Einwirkung von Brom auf die wässrige Lösung der Brom-*m*-xylolsulfosäure entsteht Schwefelsäure und das oben erwähnte Bibrom-*m*-xylol.

Wenn man annimmt, dass das Brom an die Stelle der verdrängten Sulfogruppe getreten ist, so würde sich für das Bibrom-*m*-xylol die Constitutionsformel $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{B}r . \overset{6}{B}r$ ergeben.

Schliesslich haben wir auch begonnen, die Wirkung des Broms auf die wässerige Lösung der *p*-Xylolsulfosäure zu untersuchen. Auch hier erhielten wir neben Schwefelsäure eine Bromxylolsulfosäure, Monobrom-*p*-xylol und das bei 75° schmelzende Bibrom-*p*-xylol.

Karlsruhe, im Juli 1886.

---

[1]) Diese Berichte XI, 1062.

444. Hugo von Perger: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäure-Ester auf Hydrazoverbindungen.

(Eingegangen am 26. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine im letzten Hefte dieser Berichte [1]) von Hrn. Albert Müller publicirte Abhandlung: »Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf Hydrazobenzol« veranlasst mich, der verehrten Gesellschaft mitzutheilen, dass ich den 6. Mai d. J. der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien eine kurze Mittheilung [2]) über die Einwirkung von Acetessigäther und des Acetondicarbonsäureäthyläthers auf Hydrazobenzol vorgelegt habe. Auf die durch obigen Titel charakterisirte allgemeine Reaction habe ich schon im April d. J. ein Patent in Amerika genommen und dasselbe auf die »Gesellschaft für chemische Industrie« in Basel (Dr. Bindschedler) übertragen. Die genannte Firma hat ausserdem noch über denselben Gegenstand bei dem deutschen Reichspatentamte im April ein Patent angemeldet.

Ich würde mich nicht gemüssigt gesehen haben, diese Thatsachen, welche Hrn. Albert Müller noch nicht bekannt sein konnten, mitzutheilen, wenn nicht die von Demselben angeführten Resultate in einzelnen Punkten von jenen abweichen würden, welche ich bereits publicirt habe.

Erstlich fand ich den Schmelzpunkt des reinen Phenylmethyloxychinizins stets 122° C., nicht 120° C.

Hr. Albert Müller erhielt bei der elementaranalytischen Untersuchung Resultate, welche nicht der Formel des Az-Phenyl-Py 1 Methyl-3 Oxychinizins (76.8 pCt.) entsprechen, sondern *um circa* 2.5 pCt. Kohlenstoff zu niedrig sind, wesshalb er die Formel $C_{16}H_{14}N_2O + \frac{1}{2}H_2O$ als wahrscheinlich annimmt. Die von mir bei 10 Analysen gefundenen Mengen Kohlenstoffs und Stickstoffs stehen stets der Formel $C_{16}H_{14}N_2O$ so nahe, dass Ludwig Knorr's Ansicht über die Formel des Antipyrins vollkommen bestätigt erscheint.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass die bis zum constanten Gewicht bei 90° C. getrocknete Substanz stets einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt bei der Analyse giebt, wenn nicht die Verbrennung sehr vorsichtig und langsam geleitet wird. Da ich überdies zahlreiche Stickstoffbestimmungen durchführte, welche stets der Formel $C_{16}H_{14}N_2O$ entsprechen, überdies auch die Analyse des Platindoppelsalzes ein

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1771.

[2]) Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften, Band XCIII, II. Abtheil., Maiheft, Jahrg. 1886.

entsprechendes Resultat gab, so liegt unzweifelhaft in dem Reactionsproduct von Acetessigäther und Hydrazobenzol der Körper $C_{16}H_{14}N_2O$ vor.

Auch die aus Acetondicarbonsäureäthyläther und Hydrazobenzol leicht darstellbare Az-Phenyl-Py 1 Methyl-3 Oxychinizincarbonsäure giebt das Phenylmethyloxychinizin vom Schmelzpunkt 122° C. und gleichen elementaranalytischen Resultaten.

Bezüglich der Darstellung weise ich auf die bereits publicirten Daten hin und bemerke noch dazu, dass die Condensationsreaction schon im offenen Kolben bei 120° C. derart verläuft, dass 60—65 pCt. der Theorie an dem Phenylantipyrin gewonnen werden können.

Hydrazotoluol und Acetessigäther lassen sich ebenfalls leicht condensiren, wenn man von ersterem 1 Molekül mit 2 Molekülen des letzteren im offenen Kolben 6 Stunden zwischen 120—125° C. erhitzt. Die rothbraune Schmelze erstarrt beim Erkalten zu einer gelben Masse, welche mit schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, direct rohes Tolylmethyloxychinizin giebt, aus welchem durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser die chemisch reine Verbindung erhalten werden kann, deren Schmelzpunkt bei 143° C. liegt. [1])

Aus den Filtraten, aus welchen die unreine Verbindung beim Erkalten auskrystallisirt, kann man durch vorsichtiges Zusetzen von Ammoniak noch Substanz gewinnen.

Die Ausbeute beträgt 70—72 pCt. der Theorie an rohem Producte.

a) Aus 0.2848 g reiner Substanz wurden erhalten 25.7 ccm Stickstoff bei 20° C. und 733 mm. B.;
b) aus 0.377 g Substanz wurden erhalten 34.4 ccm Stickstoff bei 20° C. und 733 mm B.;
c) aus 0.3099 g Substanz wurden gewonnen 29.4 ccm Stickstoff bei 20° C. und 729 mm Druck;
d) aus 0.2233 g Substanz wurden gefunden 0.639 g Kohlensäure und 0.1011 g Wasser.

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
N	10.07	9.94	10.05	10.38	— pCt.
C	77.697	Mittel = 10.12 pCt. N.			78.01 »
H	6.475				6.52 »

Das Metatolylmethyloxychinizin zeigt annähernd die gleiche Löslichkeit wie das Phenylderivat, giebt ebenfalls die von L. Knorr für die Antipyrine charakteristische Reaction mit Ferrichlorid und wird durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine schwach grün gefärbte Isonitrosoverbindung umgewandelt.

---

[1]) Die Rückstände nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure geben beim Lösen mit Alkohol Azotoluol, welches wieder gewonnen werden kann.

Hydrazotoluol und Acetondicarbonsäureäthyläther condensiren unter ganz gleichen Verhältnissen zum Tolylmethyloxychinizincarbonsäureäthyläther. Wird die erhaltene Schmelze mit Aetznatron auf dem Wasserbade verseift und dann mit verdünnter Säure das gebildete Natronsalz zersetzt, so erhält man die rohe Tolylmethyloxychinizincarbonsäure, welche beim Erhitzen im Oelbade die stöchiometrisch berechnete Menge Kohlensäure abspaltet und in das Tolylmethyloxychinizin übergeht, von dem man auch derart 50 pCt. der Theorie gewinnen kann.

Auch die bei der Untersuchung dieses Productes erhaltenen elementaranalytischen Resultate bestätigen die Richtigkeit von L. Knorr's schönen Arbeiten über das Antipyrin.

Ich möchte mir vorbehalten, über die weiteren Resultate meiner diesbezüglichen Arbeiten der verehrten Gesellschaft detaillirte Mittheilungen machen zu dürfen.

Reichenberg, den 20. Juli 1886.

---

445. J. H. van't Hoff und Ch. M. van Deventer: Ueber die Umwandlungstemperatur bei chemischer Zersetzung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Landolt.)

Die hervorragenden und eingehend studirten Erscheinungen des chemischen Gleichgewichts sind bekanntlich diejenigen, wo zwei verschiedene Körperzustände (Systeme) neben einander existiren, derart, dass je nach Umständen (Druck und Temperatur) das eine oder das andere vorwalten kann. Es sind diese Erscheinungen, deren öfters tiefgehende Analogie mit der physikalischen Verdampfung sofort betont und seitdem in Einzelheiten durchgeführt wurde.

Es muss jedoch, aus theoretischen Gründen[1]), neben der eben beregten, eine zweite nicht weniger wichtige Kategorie von chemischen Gleichgewichtserscheinungen existiren, welche die Analogie mit dem physikalischen Gebiete vervollständigen, indem sie dem Schmelzen und Erstarren eben so nahe liegen als die oben bezeichneten der Verdampfung. Diese Erscheinungen müssen also dadurch charakterisirt sein, dass unter bestimmten Umständen im Gleichgewicht nur eins

---

[1]) Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884, S. 139—148.

der beiden Systeme existirt, wie auf physikalischem Gebiete, unter gegebenen Verhältnissen, entweder nur die feste oder die flüssige Form im stabilen Zustande bestehen kann; und, was eben Hauptsache, während bei den oben bezeichneten Gleichgewichten die Temperatur einen allmählich verändernden Einfluss ausübt, muss hier eine dem *Schmelzpunkt analoge Temperatur bestehen, bei deren Ueberschreiten* eine totale Umwandlung im einen oder im andern Sinne erfolgt, je nachdem erwärmt oder abgekühlt wird. Diese Temperatur wird als Umwandlungstemperatur (point de transition; overgangspunt) bezeichnet werden.

Wir haben uns bemüht dies theoretische Ergebniss durch Thatsachen zu belegen und sind im Stande, an mehreren Fällen Erscheinungen zu beschreiben, welche dem oben gegebenen Bilde vollkommen entsprechen.

Zunächst seien die bekannten Thatsachen erwähnt, welche das Bestehen der bezeichneten Analogie schon wesentlich in Aussicht stellten.

Dabei handelt es sich in erster Linie um die Umwandlungserscheinungen, welche bei Körpern beobachtet sind, die in mehreren verschiedenen Krystallformen auftreten können, wie z. B. beim Schwefel, der bekanntlich rhombisch und monosymmetrisch aufzutreten vermag. Thatsächlich besteht in derartigen Fällen eine bestimmte Temperatur, oberhalb und unterhalb derer die gegenseitige Umwandlung beider Formen im einen oder im andern Sinne vor sich geht;, so verwandelt sich oberhalb 95.6° der rhombische Schwefel in monosymmetrischen, während unterhalb dieser Temperatur Umgekehrtes stattfindet.

Während die erwähnten Erscheinungen den physikalischen Umwandlungen sehr nahe liegen und also durch deren Beobachtung das Bestehen der Umwandlungstemperatur auf chemischem Gebiete nicht endgültig festgestellt ist, so schliesst sich dabei doch eine Reihe von längst bekannten Thatsachen an, die schon mehr in's Gebiet der chemischen Zersetzungen fallen und wo demnach das Auftreten der charakteristischen Umwandlungstemperatur beibehalten ist; es sind dies *die Mehrzahl der sogenannten Schmelzungserscheinungen bei festen* Hydraten. Bekanntlich verflüssigt sich z. B. das Glaubersalz ($SO_4Na_2 . 10H_2O$) bei 33°, schmilzt, wie es heisst, in seinem Krystallwasser; dennoch beweist die bei dieser Verflüssigung eintretende Ausscheidung eines festen Salzes mit weniger Wassergehalt ($SO_4Na_2 . H_2O$), dass es sich hier nur scheinbar um eine Schmelzung handelt und wesentlich eine chemische Zersetzung unter Wasserabspaltung eintritt, die jedoch, ganz wie das Schmelzen, bei einer bestimmten Temperatur eintritt und eine totale Umwandlung herbeiführt, die beim Abkühlen wieder im umgekehrten Sinne sich vollzieht.

Immerhin könnte man abgeneigt sein, auch die letztgenannten Umwandlungserscheinungen als dem chemischen Gebiete angehörig zu bezeichnen, indem die Hydrate öfters als Molekülverbindungen von Anhydrid und Wasser aufgefasst werden, und also nicht jedermann in deren Bildung und Zersetzung eine Wirkung rein chemischer Natur sehen wird. Die von uns studirten Thatsachen werden jedoch zeigen, dass auch da, wo es sich offenbar um chemische Zersetzung, also um interatomistische Wirkung handelt, die die Umwandlungstemperatur charakterisirenden Erscheinungen auftreten und sogar sehr allgemein vorkommen.

Vor Mittheilung der Thatsachen sei es erlaubt, von der theoretischen Entwicklung, welche das Bestehen der Umwandlungstemperatur vorauszusehen ermöglicht, dasjenige kurz anzuführen, was bei der Untersuchung zu berücksichtigen war, gestattet doch diese theoretische Ausführung, die Umstände zu präcisiren, welche für das Auftreten der gesuchten Erscheinung erforderlich sind.

Wesentlich ist in dieser Hinsicht folgendes:

1. Eine Umwandlungstemperatur lässt sich nur da erwarten, wo es sich um chemisches Gleichgewicht von Körpern handelt, die in Gaszustand oder in Lösung befindlich sind.

2. Die den beiden Systemen angehörigen Körper dürfen, falls eine Umwandlungstemperatur bestehen soll, nicht mit einander mischbar sein.

3. Die Umwandlung ist nur bei verhältnissmässig niederen, d. h. für die Untersuchung geeigneten, Temperaturen zu erwarten, falls es sich dabei um schwache Affinitätsäufserungen handelt.

Bei Berücksichtigung dieser Bedingungen ist es uns nach mehreren vergeblichen Versuchen gelungen, die Umwandlungstemperatur in den folgenden Fällen zu beobachten:

I. Die Umwandlungstemperatur bei der Bildung von Doppelsalzen.

A. Umwandlungstemperatur bei der Astrakanitbildung.

Die Umwandlung, wobei wir zuerst die gesuchten Erscheinungen fanden, war die Bildung des Doppelsulfats von Magnesium und Natrium $(SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O$ (Astrakanit, Simonyit, Bloedit) aus Bittersalz und Glaubersalz, welche die folgende Gleichung zum Ausdruck bringt:

$$SO_4Mg . 7H_2O + SO_4Na_2 . 10H_2O = (SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O + 13H_2O.$$

Die Untersuchung ergab hier $21^1/_2{}^0$ als Umwandlungstemperatur derart, dass oberhalb $21^1/_2{}^0$ das rechte, unterhalb jedoch das linke System im Gleichgewichtszustande allein besteht und beim Ueber-

schreiten dieser Temperaturgrenze, je nach der Richtung, die Umwandlung im einen oder im andern Sinne sich vollzieht.

Diese Thatsache lässt sich in den verschiedensten Weisen feststellen:

1. Wird eine Lösung beider Sulfate in molekularem Verhältnisse zur Krystallisation gebracht und zur Vorbeugung der Uebersättigung die drei möglicherweise sich bildenden Sulfate mit der Flüssigkeit in Berührung gelassen, so scheidet sich oberhalb $21^1/_2{}^0$ Astrakanit aus, während unterhalb dieser Temperatur die getrennten Sulfate entstehen dieses Verfahren ist zugleich eine geeignete Darstellungsweise des genannten Doppelsulfats.

2. Wird Astrakanit, fein gepulvert, mit Wasser im Verhältnisse $(SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O : 13H_2O$ zusammengerührt, so erstarrt unterhalb $21^1/_2{}^0$ der Anfangs dünne Brei in wenigen Minuten wie Gyps zu einem vollkommen trocknen und festen Gemenge von Magnesium- und Natriumsulfat; dasselbe findet oberhalb $21^1/_2{}^0$ nicht statt.

3. Wird eine Mischung von Bittersalz und Glaubersalz in feingepulvertem Zustande bei Temperaturen unter $21^1/_2{}^0$ sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Astrakanit, keine Aenderung ein, während oberhalb dieser Temperatur nach längerer oder kürzerer Zeit Astrakanitbildung erfolgt unter theilweiser Verflüssigung der Masse durch das Freiwerden der 13 Wassermoleküle.

4. Ein vollkommen genaues und sicheres Studium der in Rede stehenden Umwandlung erlaubt die Volumzunahme, welche die Astrakanitbildung aus den beiden Sulfaten begleitet. Es liess sich aus den bekannten specifischen Gewichten (Astrakanit 2.25, Bittersalz 1.69, Glaubersalz 1.48, Wasser 1) diese Volumzunahme im Voraus erwarten, und thatsächlich liess sich dieselbe leicht direct beobachten. Zur genauen Bestimmung der Umwandlungstemperatur eignete sich diese Volumzunahme, indem eine Mischung von Magnesium- und Natriumsulfat mit Astrakanit, fein gepulvert, in das Reservoir eines grösseren Thermometers gebracht wurde, das dann luftleer gemacht und mit Oel angefüllt ward; eine Millimeterskala erlaubte die Beobachtung der bei verschiedenen Temperaturen eintretenden Volumänderungen.

Dieses so eingerichtete Thermometer zeigte bis zu $21^1/_2{}^0$ bei steigender Temperatur nur die die Erwärmung begleitende Ausdehnung, und wird die Temperatur constant erhalten, so bleibt auch, nachdem dieselbe angenommen, das Oelniveau in gleicher Höhe. Oberhalb $21^1/_2{}^0$ ändert sich dies jedoch, und es tritt dann bei gleichbleibender Temperatur eine Ausdehnung ein, die mehrere Stunden lang anhält und desto langsamer vor sich geht, je weniger man $21^1/_2{}^0$ übersteigt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, so wie sie auf der Millimeterskala abgelesen wurden:

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung in Millimetern	Steigung pro Stunde
23.7°	5	67	13
22.6°	5	19	4
21.6°	6	7	1
20.6°	6	0	0

Es tritt also bei 20.6° keine merkbare Astrakanitbildung mehr ein. Wurde dann durch Erhöhen der Temperatur das Salzgemisch in Astrakanit verwandelt und dann auf 20.6° gebracht, so gab sich die eintretende Rückverwandlung durch Volumabnahme kund:

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung in Millimetern	Steigung pro Stunde
20.6°	5	−18	−3

Die Umwandlungstemperatur ergiebt sich hiernach zwischen 20.6° und 21.6°, und zwar, bei Berücksichtigung der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit bei 21.6°, unweit dieser Temperatur selbst.

5. Sehr merkwürdig zeigt sich dann das Bestehen der Umwandlungstemperatur im Löslichkeitsverhalten des Astrakanits beim Vergleich mit demjenigen einer Mischung beider Sulfate. Wie sich aus der Bildung des Astrakanits oberhalb $21^1/_2{}^0$ beim Eindampfen der Sulfatlösung erwarten liess, ist bei diesen Temperaturen die Löslichkeit des genannten Salzes eine kleinere als die der beiden Sulfate, und also die Sulfatlösung unter diesen Umständen übersättigt an Astrakanit.

Bei 24.5° enthalten 10 g der gesättigten Lösung:

a) Von Astrakanit:

1.499 g SO_4Mg und 1.644 g SO_4Na_2.

b) Von den Sulfaten:

1.972 g SO_4Mg und 1.711 g SO_4Na_2.

Unterhalb $21^1/_2{}^0$ hat sich dies Verhalten umgekehrt; dann ist die Astrakanitlösung die concentrirtere, und also übersättigt an beiden Sulfaten, ganz in Uebereinstimmung mit dem Auskrystallisiren dieser letzteren beim Eindampfen, falls der Uebersättigung vorgebeugt wird.

Bei 15.5° enthalten 10 g der gesättigten Lösung:

a) Von Astrakanit:

2.094 g SO_4Mg und 1.017 g SO_4Na_2.

b) Von den Sulfaten:

1.784 g SO_4Mg und 0.973 g SO_4Na_2.

Selbstverständlich liess sich auf dieses Verhalten eine Methode zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur gründen, indem die Temperatur gleicher Löslichkeit bei Astrakanit und Sulfatgemisch aufgesucht wird. Obige Zahlen zeigen, dass das Resultat sich unweit 21° ergeben würde.

6. Die eben beregte Existenz eines Schneidepunkts der Löslichkeitscurven beider Systeme bei der Umwandlungstemperatur erlaubt eine sehr genaue Bestimmung derselben, indem der Schneidepunkt der Löslichkeitscurven einen Schneidepunkt der Dampftensionscurven der beiden gesättigten Lösungen mit sich führt. Oberhalb der Umwandlungstemperatur muss ja die gesättigte Astrakanitlösung als die verdünntere, eine grössere Maximaltension zeigen als die Sulfatlösung, während unterhalb der genannten Temperatur Umgekehrtes stattfinden muss. Um diese Schlussfolgerung durch den Versuch zu prüfen und zugleich die Umwandlungstemperatur auch in dieser Weise zu bestimmen, wurde ein Differential-Tensimeter benutzt, in Form eines luftleeren U-Rohrs, dessen beide durch Oel getrennte Theile resp. feuchten Astrakanit und feuchtes Sulfatgemisch enthielten, in dieser Weise übte auf das eine der beiden Oelniveau's der Dampf einer gesättigten Astrakanitlösung seinen Druck aus, auf das andere derjenige einer gesättigten Lösung der beiden Sulfate. Thatsächlich zeigte sich der erwartete Schneidepunkt bei einem Temperaturwechsel von 20° bis 22°, und, wie erwartet, war der Druck der Astrakanitlösung der kleinere bei niederer Temperatur. Zur genauen Feststellung des Schneidepunkts wurde äusserst langsam in einem geeigneten Wasserbade abgekühlt und erwärmt und die Höhe der beiden Oelniveau's kathetometrisch bestimmt. Folgendes Resultat wurde dabei erhalten:

A. Bei Abkühlung.

Temperatur	Astrakanit	Sulfatgemisch	Differenz
22.15°	344.5 mm	345.7 mm	—1.2
21.43°	344.9 »	344.9 »	0
20.75°	345.5 »	344.1 »	+1.4

B. Bei Erwärmung.

Temperatur	Astrakanit	Sulfatgemisch	Differenz
21.15°	345.8 mm	344.8 mm	+1
22.95°	343.4 »	347.5 »	—4.1

Die erstere Beobachtung ergiebt den Schneidepunkt direct; aus der zweiten lässt derselbe sich durch Interpolation finden; beide ergeben ungefähr $21^1/_2{}^0$ für die Umwandlungstemperatur.

B. Umwandlungstemperatur bei der Bildung von Natriumammoniumracemat. Als das Verhalten des Astrakanits uns bekannt geworden war, fiel die Aehnlichkeit auf, welche eine der dabei gefundenen Erscheinungen zeigt mit schon früher von Anderen an einigen traubensauren Salzen gemachten Beobachtungen, speciell an Natrium-ammoniumracemat.

Bekanntlich erhielt Pasteur beim Versuch der Darstellung dieses Körpers, statt desselben, das linke und das rechte Natriumammoniumtartrat, in Krystallform (rhombisch) und Zusammensetzung

$$(C_4H_4Na.NH_4.O_6.4H_2O)$$

dem Seignettesalz ähnlich. Seitdem theilte dann aber Staedel[1]) mit, dass aus der Lösung, welche Pasteur die getrennten Tartrate lieferte, auch ein traubensaures Doppelsalz auskrystallisiren kann. Dieses Natriumammoniumracemat wurde dann von Scacchi[2]) eingehend untersucht und als monosymmetrisch erkannt von der Zusammensetzung

$$C_8H_8Na_2(NH_4)_2O_{12}.2H_2O:$$

Hauptresultat dieser Untersuchung war aber, dass die jeweilige Bildung der getrennten Tartrate und des Racemats aus derselben Lösung von der Temperatur beherrscht wird, in der Weise, dass unterhalb 28° erstere entstehen, oberhalb 28° im Gegentheil letzteres auskrystallisirt. Diese Beobachtung hat seitdem eine Controverse veranlasst, woran sich Pasteur[3]), Wyrouboff[4]), Jungfleisch[5]), Joubert[6]) und Bichat[7]) betheiligt haben, und dessen Schlussergebniss Wyrouboff dahin ausdrückt, dass, falls Uebersättigung vorgebeugt wird, aus derselben Lösung thatsächlich oberhalb 28° nur Racemat entsteht, während unterhalb dieser Temperatur nur die Tartrate sich bilden.

Die Beobachtung am Natriumammonium-racemat entspricht also völlig dem was wir beim Astrakanit fanden, wo, falls Uebersättigung ausgeschlossen wird, ebenfalls oberhalb $21^1/_2{}^0$ nur Astrakanit entsteht, unterhalb dieser Temperatur jedoch aus derselben Lösung die beiden Sulfate krystallisirten. Damit schien es in hohem Grade wahrscheinlich, dass es sich auch beim Racemat um eine Umwandlungstempe-

---

[1]) Diese Berichte XI, 1752.
[2]) Rendiconto dell' Academia di Napoli 1865, 250.
[3]) Bull. de la Soc. chim. XLI, 215.
[4]) Bull. de la Soc. chim. XLI, 210; XLV, 52; Comptes rend. CII, 627.
[5]) Bull. de la Soc. chim. XLI, 214, 222, 226.
[6]) Comptes rend. CII, 507.
[7]) Comptes rend. CII, 428.

ratur (von 28°) handelt, unterhalb und oberhalb derer die folgende Zersetzung in entgegengesetzter Richtung vor sich geht:

$$C_4H_4Na(NH_4)O_6 . 4H_2O + C_4H_4Na(NH_4)O_6 . 4H_2O = C_8H_8Na_2(NH_4)_2O_{12} . 2H_2O + 6H_2O.$$

Thatsächlich haben wir diese Vermuthung durch die nachfolgenden Beobachtungen vollkommen bestätigen können.

1. Wird das Natriumammoniumracemat, fein gepulvert, mit Wasser zusammengerührt im Verhältnisse

$$C_8H_8Na_2(NH_4)_2O_{12} . 2H_2O . 6H_2O,$$

so erstarrt der erhaltene Brei unterhalb 28° nach einiger Zeit zu einem vollkommen festen und trocknen Gemenge von den beiden Doppeltartraten; dasselbe findet oberhalb 28° nicht statt.

2. Wird ein Gemenge der beiden Doppeltartrate bei Temperaturen unterhalb 28° sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Natriumammoniumracemat, keine Aenderung ein, während oberhalb dieser Temperatur allmählich Verflüssigung eintritt unter Abspaltung von Wasser und Racematbildung.

3. Zur eingehenden Untersuchung der in Rede stehenden Umwandlung eignete sich schliesslich das auch beim Astrakanit benutzte Dilatometer; das Reservoir wurde jetzt mit einem Gemenge von den beiden Doppeltartraten und Racemat beschickt, dann luftleer gemacht und mit Oel angefüllt, um durch dessen an der Millimeterskala abgelesenes Niveau die Volumänderungen verfolgen zu können. Das so erzielte Resultat ist in der nachfolgenden Tabelle enthalten, wo angegeben, welche Höhe des Niveau's bei verschiedenen Temperaturen erreicht wurde, nachdem so lange auf diese Temperatur erwärmt war, dass keine weitere Aenderung mehr eintrat:

Temperatur	Höhe des Oelniveau's	Ausdehnung pro 1°.
16.7°	350 mm	— mm
17.7°	362 »	12 »
18.7°	376 »	14 »
19.7°	387 »	11 »
20.7°	397 »	10 »
24.7°	450 »	13 »
25.7°	470 »	20 »
26.7°	510 »	40 »
27.7°	672 »	162 »
28.7°	685 »	13 »
29.7°	698 »	13 »
30.7°	712 »	14 »
31.7°	727 »	15 »
		140.°

Es zeigt sich, dass bei 27.7° eine abnorme Ausdehnung eintritt; sie bedarf zu ihrer Vollziehung mehr als 60 Stunden, und ist offenbar ein Anzeichen der statthabenden Racematbildung, da die anfangs vollkommen trockene Salzmasse sich zum Theil verflüssigt hat und zum Theil in sehr deutliche monosymmetrische Krystalle verwandelt ist.

C. Umwandlungstemperatur bei der Bildung von Kupfercalciumacetat. Wiewohl dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sei noch eines dritten Falls Erwähnung gethan, denn was bis dahin gefunden, berechtigt zur Annahme, dass es sich auch hier um eine Umwandlungstemperatur handelt, nur war es uns bis jetzt nicht möglich, dieselbe genau zu bestimmen. Es ist die Beobachtung von Kopp [1]), dass »aus der Lösung des Kupfercalciumacetats manchmal die getrennten Salze sich ausscheiden, manchmal auch das Doppelsalz sich bildet«, welche uns veranlasste, auch dieses Salz zu untersuchen.

Wie es schon Kopp vermuthete, spielt hier die Temperatur eine Rolle, derart, dass bei gewöhnlicher Temperatur das Doppelsalz, $CaCu(C_2H_3O_2)_4 + 8H_2O$, entsteht und bei höherer Temperatur (70°) die getrennten Salze $Ca(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$ sich bilden. Auch die directe Umwandlung liess sich in der Lösung leicht beobachten, indem die in der Wärme ausgeschiedenen, getrennten Salze in der Kälte allmählich unter Bildung des Doppelsalzes aufgezehrt wurden, wie umgekehrt dieses letzte in der erwärmten Lösung, wo die getrennten Salze im Begriff waren, sich auszuscheiden, unter Bildung dieser getrennten Salze verschwand. Dann aber war es auch möglich, ohne Lösungsmittel die Umwandlung zu beobachten, ganz wie beim Astrakanit und beim Natriumammoniumracemat. Rührt man nämlich Kupfer- und Calciumacetat, fein gepulvert, mit Wasser zusammen im Verhältnisse $Cu(C_2H_3O_2)_2 . H_2O : Ca(C_2H_3O_2)_2 . H_2O : 6H_2O$, so erstarrt der anfangs dünne Brei bei gewöhnlicher Temperatur zu einer vollkommen festen und trocknen Masse des Doppelsalzes unter Aenderung der Farbe von grün in blau; dasselbe findet bei 70° nicht statt. Andrerseits bleiben die blauen Krystalle des Doppelsalzes bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefässe vollkommen ungeändert, während bei 100° Trübung der Flächen eintritt unter Feuchtwerden und Grünfärbung und stellenweise deutlich die beiden getrennten Acetate sichtbar werden.

Die Umwandlungstemperatur derselben haben wir bis jetzt noch nicht genau ermitteln können. Es liess sich auf Grund der bekannten specifischen Gewichte bei Umwandlung des Doppelsalzes eine Contraction erwarten; thatsächlich haben wir dieselbe bei 65° beobachtet

[1]) Diese Berichte XVII, 1116.

können in einem Dilatometer, das mit einem Gemenge von den drei Salzen beschickt war; dieselbe war begleitet von Grünfärbung und Feuchtwerden, und auch bei dieser Temperatur zeigten die gleichzeitig erhitzten blauen Krystalle zuerst Spuren von Trübung; die Kleinheit der Volumänderung macht jedoch, dass wir uns bis jetzt auf 65° als obere Grenze beschränken müssen.

II. Die Umwandlungstemperatur bei der doppelten Zersetzung.

Das oben angeführte Auftreten der Umwandlungstemperatur bei der Doppelsalzbildung bringt die in Rede stehenden Erscheinungen ins Gebiet der chemischen Umwandlungen für denjenigen, der in dem Entstehen eines Doppelsalzes die Aeusserung chemischer Kräfte sieht und sich beim Astrakanit z. B. das Magnesium an beide Schwefelsäurereste gebunden denkt, wie es die Formel $Na(SO_4)Mg(SO_4)Na$ erläutert. Andere jedoch werden in dem Doppelsalz eine Art von Molekülverbindung sehen, deren Entstehen vielleicht ebenso wenig als die der Hydrate auf die Wirkung rein chemischer Kräfte zurückzuführen sei. Wir haben uns also bemüht, um, nachdem das Bestehen einer Umwandlungstemperatur bei der Doppelsalzbildung Thatsache geworden war, dieselbe Erscheinung aufzusuchen bei Umwandlungen, deren chemischer Charakter wohl von Niemandem in Zweifel gezogen wird, und sind im Stande, einen Fall von sogenanntem doppeltem Umtausch zweier Salze zu beschreiben, wo die Umwandlung völlige Analogie zeigt mit der beschriebenen Doppelsalzbildung, und also auch mit der Hydratbildung, mit der Umwandlung dimorpher Körper und schliesslich mit der physikalischen Erscheinung des Schmelzens und Erstarrens; es ist das der doppelte Umtausch von Magnesiumsulfat und Chlornatrium zu Astrakanit und Chlormagnesium, wie ihn die folgende Gleichung zum Ausdruck bringt.

$$2SO_4Mg \cdot 7H_2O + 2ClNa = (SO_4)_2MgNa_2 \cdot 4H_2O + MgCl_2 \cdot 6H_2O + 4H_2O.$$

Es liegt für diese Zersetzung die Umwandlungstemperatur bei 31°, derart, dass oberhalb 31° der Umtausch im Sinne der obigen Gleichung stattfindet, unterhalb dieser Temperatur jedoch in umgekehrter Richtung.

Diese Thatsache lässt sich in vollkommen derselben Weise feststellen, wie es in den oben angeführten Fällen geschah:

1. Wird eine Lösung von Magnesiumsulfat und Chlornatrium in molekularem Verhältniss zur Krystallisation gebracht und, zur Vermeidung etwaiger Uebersättigung, die vier in der obigen Gleichung bezeichneten Salze mit der Lösung in Berührung gelassen, so scheidet sich oberhalb 31° Astrakanit und schliesslich Chlormagnesium aus,

unterhalb dieser Temperatur im Gegentheil Magnesiumsulfat und Chlornatrium.

2. Wird Astrakanit mit Chlormagnesium und Wasser im Verhältnisse $(SO_4)_2 Mg Na_2 . 4 H_2O : Mg Cl_2 . 6 H_2O : 4 H_2O$ zusammengerührt, so erstarrt unterhalb 31° der erhaltene Brei in einiger Zeit zu einem steinfesten, trocknen Gemenge von Magnesiumsulfat und Chlornatrium. Dasselbe findet oberhalb 31° nicht statt.

3. Wird eine Mischung von Magnesiumsulfat und Natriumchlorid bei Temperaturen unterhalb 31° sich selbst überlassen, so tritt, sogar nach Zusatz von Astrakanit, keine Aenderung ein; oberhalb 31° erfolgt jedoch, unter theilweiser Verflüssigung der Masse, Astrakanit- und Chlormagnesiumbildung.

4. Das Dilatometer hat wieder ein genaues Studium der in Rede stehenden Erscheinung erlaubt. Es liess sich aus den bekannten specifischen Gewichten (Astrakanit 2.25; Bittersalz 1.69; Chlornatrium 2.13; Chlormagnesium 1.56) eine Volumvermehrung bei der Astrakanitbildung erwarten, und thatsächlich liess sich dieselbe auch leicht beobachten. Das Reservoir des Dilatometers wurde also mit einem Gemisch von Magnesiumsulfat und Chlornatrium und etwas Astrakanit beschickt, luftleer gemacht und mit Oel angefüllt, so dass die Volumänderungen sich wieder auf der Millimeterskala ablesen liessen.

Dabei ergab sich folgendes Resultat:

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung in Millimetern	Steigung pro Stunde
40°	1	110	110
36°	2½	85	34
35°	⅓	10	30
32.6°	2	10	5
31.6°	3	10	3
30.6°	1¾	0	0

Es tritt also bei 30.6° keine merkbare Astrakanitbildung mehr ein. Wurde dann, durch Erhöhen der Temperatur, das Gemisch von Chlornatrium und Magnesiumsulfat in Astrakanit und Magnesiumchlorid verwandelt und dann auf 30.6° gebracht, so gab sich die Rückverwandlung durch Volumabnahme kund:

Temperatur	Versuchsdauer in Stunden	Steigung in Millimetern	Steigung pro Stunde
30.6°	5½	−4½	−1

Die Umwandlungstemperatur ergiebt sich hiernach zwischen 30.6° und 31.6°, und zwar, bei Berücksichtigung der sehr kleinen Umwandlungsgeschwindigkeit bei 30.6°, unweit dieser Temperatur selbst.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, im Juli 1886.

---

446. Hugo Schiff: Weiteres über Farbbasen aus Furfurol.

(Eingegangen am 22. Juli.)

Die Beobachtungen, welche ich in diesen Berichten XIX, 847 mitgetheilt habe, führen zu dem Schluss, dass bei der Bildung der aus Furfurol und Anilinbasen entstehenden Farbstoffe jene Basen in den Aldehydrest des Furfurols eingreifen und die Furangruppe nicht direct an der Reaction betheiligt ist [1]). Der ausgesprochen basische Charakter der entstehenden Verbindungen und die Thatsache, dass bei mannigfachen Zersetzungen derselben Furfurol und Anilinbase nicht mehr zurückgebildet werden, lassen zu der bereits früher ausgesprochenen Ansicht gelangen, dass jene Farbbasen dem Rosanilin analog constituirt sind und auf ein

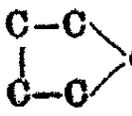
Furandiamidodiphenylmethan $C_4H_3O.CH<^{C_6H_4.NH_2}_{C_6H_4.NH_2}$

bezogen werden müssen.

Es ist bereits angegeben worden, dass Furfurolderivate, in welchen die Furangruppe intact, die Seitenkette aber nicht mehr zugänglich ist, keine Farbstoffreactionen zeigen. So verhält sich z. B. Furfurin, Furoïn, Furil u. A. wenn sie mit Anilin und Anilinsalz behandelt werden.

Hydrofurfuramid und Thiofurfurol werden durch Anilin langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rasch in der Wärme, zersetzt, indem sich Ammoniak resp. Schwefelwasserstoff abscheidet und Furfurol zurückgebildet wird. Beide geben daher auf Zusatz

---

[1]) Zur Vermeidung langer, schleppender Namen scheint es passend »Furfuran« um eine Silbe zu kürzen und die Gruppe  als »Furan« zu bezeichnen. Vorgänger in diesem Sinne sind bereits die Namen Furoïn und Furil. Uebrigens ist das griechische Etymon $\varphi\upsilon\varrho\omega$ = bespritzen, bestäuben und Furfur selbst ist, wie etwa Barbar, nur eine verstärkende Reduplication.

von Anilin die Farbreaction. — Ebenso verhält sich Furfurophenylhydrazid mit Anilin und Essigsäure oder Ameisensäure, während mit Anilin allein oder auch bei Gegenwart von Benzoësäure, Pyroschleimsäure, Oxalsäure u. A. keine Reaction eintritt.

Furfuralkohol, $C_4H_3O.CH_2.OH$, verhält sich indessen dem Furfurol sehr ähnlich. Sehr viel leichter und reiner als nach den bisher vorgeschlagenen Methoden wird Furfuralkohol erhalten, wenn man das Furfurol mit wässeriger Kalilauge zersetzt. Auf je 10 ccm Furfurol nimmt man 5 g Kalihydrat und 10 ccm Wasser. Die Reaction erfolgt sogleich ohne Färbung. Der Krystallbrei von Kaliumpyromucat wird durch sehr wenig Wasser in Lösung gebracht, diese mit Kohlensäure gesättigt und der Furfuralkohol durch Aether ausgezogen. Man übersättigt dann mit Salzsäure und schüttelt die Pyroschleimsäure wieder mit Aether aus.

Furfurolfreier Furfuralkohol giebt mit Amidobenzoësäure, β-Naphtylamin, Leukanilinsulfit keine Farbreactionen mehr, wohl aber reagirt er mit Anilin und Anilinsalz, und diese Reaction kann schrittweise verfolgt werden. Aus einer ziemlich verdünnten wässerigen Lösung von Furfuralkohol fällt Anilin eine gelbe, flockige Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_{11}H_{11}NO = C_5H_6O_2 + C_6H_7N - H_2O.$$

Der Verbindung ist eine geringe Menge eines gleichzeitig entstehenden amorphen Condensationsproducts des Alkohols beigemengt. An der Luft verändert sich die Verbindung allmälig und färbt sich rothbraun. In Alkohol ist sie sehr löslich. Versetzt man eine solche mässig concentrirte Lösung mit Anilinchlorhydrat, dann färbt sie sich tiefroth und setzt rothgrüne Krystallschuppen ab. Diese haben die Zusammensetzung:

$$C_{11}H_{11}NO,\ C_6H_7N,\ HCl,$$

enthalten also ein Molekül Wasser weniger als das normale Furfuranilinchlorhydrat. Furfuralkohol oder Anilin wird daraus nicht mehr zurückgebildet.

Für die hier besprochenen Untersuchungen und gewiss für viele andere in der Furfurolgruppe hätte die Kenntniss des

Furfuraldichlorids $C_4H_3O.CHCl_2$

eine gewisse Wichtigkeit. Die Reaction zwischen Furfurol und Phosphorchlorid erfolgt ohne Schwierigkeit. Auf je 3.9 g trockenes durch Eis gekühltes Furfurol können allmälig 10 g Pentachlorid verbraucht werden, ohne dass Salzsäureentwicklung oder stürmische Reaction einträte. Die Flüssigkeit färbt sich schwarzgrün, verliert den Furfurolgeruch gänzlich und zeigt dagegen einen scharfen senfölartigen Geruch, welcher neben demjenigen des Phosphoroxychlorids sehr wohl unterschieden werden kann. Das Reactionsproduct verändert sich nach einigen

Stunden; es tritt heftige Reaction ein und das Ganze verwandelt sich in ein festes, schwarzes, glänzendes Condensationsproduct. Das Product der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Furfurol löst sich in Aether, Benzin, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. A., ohne dass durch Lösungsmittel eine Scheidung von Phosphoroxychlorid und Furfuralchlorid zu bewirken wäre. Langsam erfolgt die Bildung des schwarzen Körpers auch in diesen Lösungen. Zersetzung mittelst Eisstücken, festem Natriumcarbonat, krystallisirtem Natriumsulfat oder Oxalsäure und ähnliche in solchen Fällen gebräuchliche Mittel führten zu keiner Trennung. Bei der Zersetzung des Phosphoroxychlorids wird, neben dem Condensationsproduct, auch viel Furfurol zurückgebildet. Die Lösungen der ursprünglichen Reactionsproducte wirken auf Anilinbasen, auch ohne Säurezusatz, in energischer Weise farbstoffbildend. Auch mit Dimethylanilin bildet sich eine wenig stabile, blaue Verbindung, während diese Base mit Furfurol allein oder in Gegenwart von Phosphoroxychlorid nicht reagirt.

Wird die schwarze Masse durch Wasser weiter zersetzt, so zeigt sie sich dann in den meisten Lösungsmitteln unlöslich. Ihre Zusammensetzung entspricht sehr nahe der Formel

$$C_{10}H_6O_3 = 2\,C_5H_4O_2 - H_2O$$

und die Analyse hat lediglich den Zweck zu zeigen, dass der Sauerstoff des Furankerns auch der Einwirkung des Phosphorpentachlorids widersteht.

Bereits begonnene Versuche, um aus den Furfuranilinsalzen das Furandiphenylmethan zu gewinnen, haben vorerst unterbrochen werden müssen; sie sollen aber später wieder aufgenommen werden.

Florenz, Universitätslaboratorium.

---

447. J. V. Janovsky und L. Erb: Zur Kenntniss der directen Brom- und Nitrosubstitutionsproducte der Azokörper.

(Eingegangen am 23. Juli.)

Von Monosubstitutionsproducten des Azobenzols war bislang nur das von Gerhardt und Laurent entdeckte *p*-Nitroazobenzol und das durch Abbau später daraus erhaltene *p*-Amidoazobenzol bekannt. Durch directe Einwirkung der Halogene konnten nur nach Werigo Di- beziehungsweise Tetra-halogenirte Producte erhalten werden. Diese Behauptung wurde insofern wiederlegt, als ja einer von uns [1])

[1]) Sitzungsber. der Kais. Akademie d. Wissenschaften XCIII, 623, und Aprilheft der Monatschr. (1886).

im April dieses Jahres in einer Abhandlung nachwies, dass durch Einwirkung von Brom unter geeigneten Umständen Monobromazobenzole gebildet werden, und endlich hat auch Hr. K. Heumann nach einer Arbeit vom 12. Juli in diesen Berichten [1]) mittelst Kupferchlorür *p*-Chlorazobenzol erhalten.

Bromazobenzole.

Bekanntlich entsteht bei der Einwirkung von Brom auf eine Schwefelkohlenstofflösung von Azobenzol Dibromazobenzol, welches, da es auch identisch mit dem aus *p*-Nitrobrombenzol durch Reduction gewonnenen Azokörper ist, offenbar ein Di-parabromazobenzol sein muss. Durch directe Einwirkung von Brom erhielt Werigo Tetrabromazobenzol.

Löst man Azobenzol in Eisessig auf und trägt unter mässigem Erwärmen die theoretische Menge von Brom ein, so scheidet sich beim Abkühlen, nachdem die Masse früher längere Zeit behandelt wurde, ein Gemisch von Krystallen aus, die 94 pCt. der theoretischen Ausbeute an Monobromazobenzol ausmachen. Das Erwärmen darf nicht zu lange fortgesetzt werden, da sonst leicht, offenbar durch Einwirkung des als Nebenproduct entstehenden Bromwasserstoffs, Hydrazobenzole neben substituirten Benzidinen entstehen, deren Beschreibung wir uns vorbehalten.

Fällt man die Bromide mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol, so bleibt beim Lösen in kaltem Alkohol ein in goldglänzenden Blättchen krystallisirendes Bromid zurück. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gewinnt man dasselbe rein. Der Schmelzpunkt ist (corr.) 187° C. Mit Zinn und Salzsäure baut sich dieses Product schwer ab, nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff erhält man salzsaures Anilin und ein Bromanilin, welche sich durch fractionirte Krystallisation gut trennen lassen; das aus dem Hydrochlorat mit Natriumhydroxyd und Aether ausgeschiedene Amidobrombenzol ist weiss, verfärbt die ätherische Lösung blau und schmilzt zwischen 29—30° C., ist somit Orthoamidobrombenzol. Das Bromid des Azobenzols hat die Formel:

$$C_6H_5N : \overset{(1)}{N}C_6H_4 . \overset{(2)}{Br}.$$

Neben diesem sind in der alkoholischen Mutterlauge noch zwei Bromide, von denen nur eines in der oben citirten Abhandlung beschrieben wurde. Dieselben können durch fractionirte Krystallisation mit Weingeist von 80—82 pCt. getrennt werden. Das erste, schwerer lösliche, zeigt einen Schmelzpunkt von 85° C. und krystallisirt aus Alkohol, Aceton, Aether in brillantglänzenden, goldgelben, flachen

[1]) Diese Berichte XIX, 1686.

Nadeln. Es liefert leicht ein Hydrazobrombenzol, das in weissen, brillantglänzenden Nadeln krystallisirt; bei völligem Abbau liefert es neben Anilin noch Parabromanilin vom Schmelzpunkte 63° C. Das Product entsteht nicht der Hauptmasse nach, doch in bedeutend grösserer Menge als das schwer lösliche, doch hängt die Menge der Producte von der Concentration der Eisessiglösung ab; bei verdünnten Lösungen konnte immer mehr von dem bei 187° schmelzenden Bromid erhalten werden.

Das bei 85° C. schmelzende Bromid ist sonach ein Parabromazobenzol:

$$C_6H_5N:\overset{(1)}{N}.C_6H_4\overset{(4)}{Br}.$$

Aus der Mutterlauge dieses Bromides erhält man das dritte Bromid, welches bei freiwilligem Verdunsten sich in orangegelben, grossen Blättern abscheidet; dasselbe schmilzt zwischen 53—55° C., ist leicht löslich, schmilzt unter dem verdünnten Alkohol zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit zusammen und ist unzersetzt flüchtig.

Bei völligem Abbau liefert dieses leicht schmelzbare Product neben Anilin ein flüssiges Bromanilin, dessen Hydrochlorat sich leicht violett verfärbt; wird dasselbe unter 10° C. erkältet, so krystallisirt es undeutlich und die Krystalle schmelzen bei ca. 17° C.; dasselbe ist also Metabromanilin und das Azosubstitutionsproduct. Metabromazobenzol:

$$C_6H_5N:\overset{(1)}{N}.C_6H_4\overset{(3)}{Br}.$$

Orthonitro- und Orthoamidoazobenzol.

Durch Nitriren des Azobenzols in Eisessiglösung erhält man ein Nitroproduct, welches einer von uns [1]) als Orthonitroazobenzol bestimmte; dasselbe zeigt einen Schmelzpunkt von 127° C. (corr. 129.9°), während das Paranitroazobenzol einen Schmelzpunkt von 137° C. hat. Es ist in Alkohol, Aether und Aceton leichter löslich als das *p*-Nitroazobenzol und giebt wesentlich andere Reactionen.

Für Nitroazoverbindungen sind charakteristisch die partielle Reduction mit Ammonhydrosulfid in alkalischer, weingeistiger Lösung und geben alle Nitroazokörper in der Wärme reducirt blaue oder grüne oder violette Färbungen und hängt die Färbung, soweit bislang von uns beobachtet wurde, mit der Stellung zusammen. So giebt z. B. das Orthonitroazobenzol in Alkohol gelöst, mit wässerigem Aetznatron versetzt und nachher heiss mit Ammonhydrosulfid reducirt eine grüne Färbung, während Paranitroazobenzol eine schön blaue Färbung giebt. Ebenso geben das Trinitroazobenzol von Petriew,

[1]) Sitzungsber. der Kais. Akademie d. Wissenschaften 1886, 623, wie auch Diese Berichte XIX, Juliheft (Referate).

das von uns zu $N\overset{(4)}{O_2}.C_6H_4N:NC_6H_3\begin{cases}NO_2\ (2)\\ NO_2\ (3\text{ oder }5)\end{cases}$ bestimmt wurde, eine grüne Färbung, das Orthodimetanitroazobenzol ebenso u.s.w.

Eine zweite, für Nitroazokörper charakteristische Reaction ist folgende: man versetzt die acetonale Lösung mit einigen Tropfen alkoholischem Kalihydrat; es entstehen prächtige violette oder rothbraune Färbungen. Diese Reaction tritt nach unseren Versuchen auch bei Dinitrobenzolen auf und ist es wahrscheinlich, dass eine Condensation zu complicirten Chinolinen erfolgt. Wir behalten uns vor, die Erklärung dieser Reaction demnächst zu publiciren. Die Blau- und Grünfärbung der alkoholischen Lösungen mit Aetznatron und Ammonhydrosulfid rührt von der Bildung der Nitrole, die die Gruppe NOH enthalten, her. In der oben citirten Abhandlung haben wir fünf neue Di- und Trinitroazobenzole beschrieben, alle entstehen durch directe Einwirkung auf Mononitroazobenzole resp. Dinitroazobenzole.

Das aus dem Orthonitroazobenzol durch reservirten Abbau erhaltene Orthoamidoazobenzol ist dem gewöhnlichen (para-)Amidoazobenzol sehr ähnlich, löst sich aber in Petroleumäther fast nicht und liefert viel heller roth gefärbte Salze; die letzteren unterscheiden sich wesentlich durch die Krystallform und ihre grössere Löslichkeit.

Ueber dieses Product sowie über die aus obigen Körpern erhaltenen Hydrazoverbindungen behalten wir uns vor, in kürzester Zeit zu berichten.

Reichenberg, Labor. der K. Staatsgewerbeschule. Juli 1886.

---

448. Richard Anschütz: Ueber die Bildung des Aethyloxalsäurechlorides.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 28. Juli.)

Die kürzlich von mir in Gemeinschaft mit Hrn. F. Schönfeld[1]) veröffentlichten Erfahrungen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amyl- und *n*-Propyloxaläther bewiesen, dass das erste Product der Reaction Dichlorglycolsäurediamyl- resp. Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther war. V. v. Richter[2]) hatte nun vor mehreren

[1]) Diese Berichte XIX, 1442.

[2]) Diese Berichte X, 2228.

Jahren gezeigt, dass durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureäthyläther das Aethyloxalsäurechlorid erhalten werden kann. Es warf sich demnach die Frage auf, verhält sich der Aethyläther der Oxalsäure in der That anders als der *n*-Propyl- und der Amyloxaläther oder ist bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxalsäureäthyläther das Aethyloxalsäurechlorid nicht das primäre Product der Reaction?

Destillirt man das Reactionsproduct von Aethyloxaläther und Phosphorpentachlorid unter stark vermindertem Druck (15—16 mm), so erhält man in der That kein Aethyloxalsäurechlorid, sondern ausschliesslich eine etwas höher als Oxaläther siedende (88—89°), farblose, ähnlich wie Oxaläther riechende Flüssigkeit, die sich als stark chlorhaltig erwies und bei der Analyse auf Dichlorglycolsäurediäthyläther stimmende Werthe ergab, folglich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} CCl_2OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + POCl_3.$$

Erhitzt man den Dichlorglycolsäurediäthyläther unter gewöhnlichem Druck im Paraffinbad am Rückflusskühler, so scheint er bei 165—170° (Temperatur des Paraffinbades) ins Sieden zu gerathen. Diese Erscheinung rührt her von der regelmässigen Entwicklung eines in Wasser unlöslichen Gases von ätherischem Geruch, das angezündet mit grüngesäumter Flamme verbrennt und Chloräthyl ist. Sobald die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde die zurückbleibende, kaum gefärbte Flüssigkeit rectificirt. Sie erwies sich als Aethyloxalsäurechlorid, dessen Siedepunkt ich bei 134—135° beobachtete. Die Entstehung des Aethyloxalsäurechlorids wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\begin{matrix} CCl_2OC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} COCl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5Cl.$$

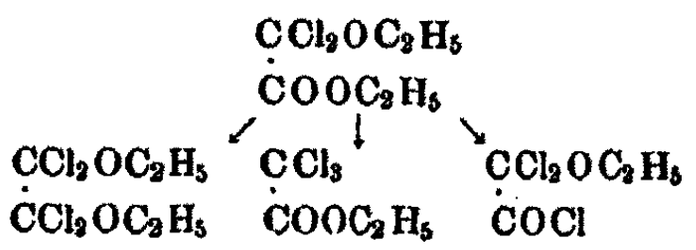
Hiermit ist der experimentelle Nachweis dafür geliefert, dass das Phosphorpentachlorid im Aethyloxaläther geradeso wie im *n*-Propyl- und Amyloxaläther zunächst ein Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt und dass erst durch die Destillation des Dichlorglycolsäurediäthyläthers, des primären Productes der Reaction, sich unter Abspaltung von Chloräthyl das Aethyloxalsäurechlorid bildet. Nach der früheren Methode der Darstellung des Aethyloxalsäurechlorids mit Hülfe von Phosphorpentachlorid arbeitete man über das primäre Product der Reaction hinweg und hatte alsdann die Trennung von Phosphoroxychlorid durch mühsames Ausfractioniren vorzunehmen. Führt man dagegen die Reaction nur bis zur Bildung des Dichlorglycolsäuredi-

äthyläthers und destillirt dann unter verändertem Druck, so bietet es keinerlei Schwierigkeiten, diesen Aether, gemengt mit unverändertem Oxaläther, frei von Phosphoroxychlorid zu gewinnen. Aus dem Dichlorglycolsäurediäthyläther entsteht das Aethyloxalsäurechlorid quantitativ, das alsdann leicht von dem 50° höher siedenden Oxaläther getrennt werden kann.

Sowohl der Dichlorglycolsäureäther, als das jetzt leicht zugängliche Aethyloxalsäurechlorid sind von mir in einige synthetische Reactionen eingeführt worden, über deren Resultate ich hoffe bald berichten zu können.

Was die weitere Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dichlorglycolsäureäther betrifft, so sind, da diese Verbindung noch drei Sauerstoffatome enthält, drei Fälle möglich. Es könnte entstehen:

1. Tetrachlorglycoldiäthyläther.
2. Trichloressigsäureäthyläther.
3. Aethyldichlorglycolsäurechlorid.



Die in Gemeinschaft mit Hrn. Stursberg fortgeführten Versuche werden diese Frage entscheiden, wir können jetzt bereits mittheilen, dass wahrscheinlich Trichloressigsäureäthyläther entsteht und zwar bei einer Temperatur, die unter der Zersetzungstemperatur des Dichlorglycolsäureäthers liegt. Ferner habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Stursberg das *n*-Propyloxalsäurechlorid (Siedepunkt 150° unter gewöhnlichem Druck) durch Erhitzen von reinem Dichlorglycolsäuredi-*n*-propyläther erhalten, auch hierbei verläuft die Reaction ungemein glatt. Die Ausdehnung dieser Versuche auf Malonsäureäther, Phtalsäureäther u. s. w. ist im hiesigen chemischen Institut in Angriff genommen.

Bonn, den 25. Juli.

449. Richard Anschütz und Fritz Heusler: Ueber die schrittweise Amidirung von mehrfach nitrirten aromatischen Substanzen mittelst Zinnchlorür.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 28. Juli.)

Bekanntlich pflegt man die partielle Amidirung mehrfach nitrirter aromatischer Substanzen mit Schwefelwasserstoff resp. Schwefelammonium vorzunehmen, wodurch im Allgemeinen nur eine Nitrogruppe angegriffen wird. Kekulé setzte bereits in seinem Lehrbuch [1]) auseinander, warum man mit Zinn und wässeriger Salzsäure die Polynitroverbindungen nicht partiell, sondern nur total reduciren kann, er gab ferner an, dass man unter Anwendung einer alkoholischen Lösung von Dinitrobenzol und der berechneten Menge Zinn unter Einleiten von Salzsäure Nitroamidobenzol erhält.

Es schien nicht uninteressant zu untersuchen, ob man unter Anwendung von Zinnchlorür, das sich leicht in Alkohol löst, in glatter Weise aus den Polynitroverbindungen zu den Nitroamidoverbindungen gelangen könnte und ob aus unsymmetrischen Polynitroverbindungen z. B. aus Dinitrotoluol dieselben Nitroamidoverbindungen entstehen, die man unter Anwendung von alkoholischem Schwefelammonium gewinnt.

Lässt man unter guter Kühlung und lebhaftem Schütteln in eine alkoholische Lösung von *m*-Dinitrobenzol die Auflösung der berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol langsam zutropfen, so erhält man eine Reactionsflüssigkeit, aus der sich nach Entfernen des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff ohne Schwierigkeit *m*-Nitranilin darstellen lässt.

Behandelt man *o*-*p*-Dinitrotoluol in derselben Weise, so entsteht das kürzlich von Nölting und Collin [2]) entdeckte *o*-Amido-*p*-nitrotoluol (Schmp. 107°). Wir fanden den Schmelzpunkt der

---

[1]) Band II, S. 579.

[2]) Diese Berichte XVII, 268. Wohl in Folge eines Druckfehlers ist dort der Procentgehalt des *o*-Amido-*p*-nitrotoluols: $C_7H_8N_2O_2$, an Kohlenstoff zu 52.26 pCt. berechnet und 52.19 pCt. gefunden angegeben, während die Formel in 55.26 pCt. Kohlenstoff führt. Wir analysirten das aus Aether-Alkohol in durchsichtigen, messbaren Krystallen erhaltene *o*-Amido-*p*-nitrotoluol gleichfalls und erhielten aus 0.2095 g Substanz 0.1063 g Wasser u. 0.4266 g Kohlensäure:

	Berechnet	Gefunden
C	55.26	55.53 pCt.
H	5.26	5.63 »

einmal aus Wasser umkrystallisirten Base bei 104—105° und den Schmelzpunkt der Acetverbindung wie Nölting und Collin bei 150 bis 151°. Das bei 78° schmelzende *o*-Nitro-*p*-amidotoluol, welches sich bekanntlich ausschliesslich bei der Reduction von *o*-*p*-Dinitrotoluol mit alkoholischem Schwefelammonium in der Kälte [1]) bildet, vermochten wir in dem mit Zinnchlorür erhaltenen Reductionsproduct nicht aufzufinden.

Es ergiebt sich also das interessante Resultat, dass durch Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure gerade diejenige Nitrogruppe des *o*-*p*-Dinitrotoluols reducirt wird, die das alkoholische Schwefelammonium verschont:

$$C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\[2]\,NO_2\\[4]\,NO_2\end{cases} + 3H_2S = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\[2]\,NO_2\\[4]\,NH_2\end{cases} + 2H_2O + 3S$$

$$C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\[2]\,NO_2\\[4]\,NO_2\end{cases} + 3SnCl_2 + 6HCl = C_6H_3\begin{cases}[1]\,CH_3\\[2]\,NH_2\\[4]\,NO_2\end{cases} + 2H_2O + 3SnCl_4.$$

Wir beabsichtigen noch einige andere Polynitroverbindungen mit alkoholischem Zinnchlorür schrittweise zu reduciren.

Bonn, den 25. Juli 1886.

---

450. Ad. Claus und Ad. Christ: Ueber die gebromten Paracymolsulfonsäuren.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Die interessanten Eigenschaften, welche die aus dem Bibromcymol ($C_6H_2\,.\,\overset{1}{C}H_3\,.\,\overset{4}{C_3}H_7\,.\,\overset{2}{Br}\,.\,\overset{5}{Br}$) erhaltene Sulfonsäure, über welche in einem der nächsten Hefte ausführlich berichtet werden soll, zeigt, liess es wünschenswerth erscheinen, auch die einfach gebromten Derivate der beiden Cymolsulfonsäuren näher kennen zu lernen. Sind unsere darauf bezüglichen Untersuchungen auch noch nicht zum Abschluss gekommen, so sehen wir uns doch veranlasst, schon heute eine vorläufige Mittheilung über dieselben zu machen, da in dem letzten Hefte dieser Berichte eine von Kelbe und Koschnitzky mitgetheilte

---

[1]) Limpricht (diese Berichte XVIII, 1401) zeigte, dass beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung von *o*-*p*-Dinitrotoluol neben dem *o*-Nitro-*p*-toluidin auch etwas *p*-Nitro-*o*-toluidin entsteht.

Notiz »über die Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der Paracymolsulfonsäure« [1]) darauf hinweist, dass auch von anderer Seite — wenn auch wohl mit anderer Tendenz — ähnliche Untersuchungen in Angriff genommen sind.

Einfach gebromte *p*-Cymolsulfonsäuren, d. h. am Benzolkern gebromte, wird es im ganzen 6 geben, insofern sich von der *p*-Cymol(2)-sulfonsäure, ebenso wie von der *p*-Cymol(3)sulfonsäure je 3 ableiten, je nachdem das eingeführte Bromatom in der ersteren die Stellung 3 oder 5 oder 6, in der letzteren die Stellung 2 oder 5 oder 6 einnimmt [2]).

Von diesen 6 Sulfonsäuren entstehen 2 nach unseren Versuchen durch Sulfoniren des (2)Bromparacymols. Allerdings tritt davon die eine nur in verhältnissmässig geringen Mengen auf, und es ist uns bis jetzt auch nicht gelungen, durch Abänderung der Sulfonirungsbedingungen eine Bildung derselben in merkbar vermehrter Menge zu erzielen. Diese Säure, die wir bis jetzt noch nicht weiter untersucht haben, scheint sehr schwer zu krystallisiren, wir haben sie bis jetzt immer als braunes, dickflüssiges Oel abscheiden können.

Die in vorwiegender Menge bei der Sulfonirung des (2)Bromparacymols entstehende Säure dagegen ist durch hervorragende Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet und kann aus ihrer wässerigen Lösung leicht in zolllangen, glasglänzenden, farblosen Krystallnadeln erhalten werden. Diese Krystalle enthalten 3 Moleküle Krystallwasser, welches durch Erwärmen auf 100—110° C. vollständig entweicht. Die wasserhaltige Säure schmilzt etwa bei 60° C. im Krystallwasser; der Schmelzpunkt der entwässerten Säure wurde bei 128° C. (uncorr.) gefunden. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Eisessig leicht löslich und wird sowohl in wasserfreiem wie in wasserhaltigem Zustand von Aether in beträchtlicher Menge gelöst.

Eine Krystallwasserbestimmung liess finden: 16.8 pCt. Wasser, während die Formel: $C_{10}H_{13}.Br.SO_3H + 3H_2O$ 15.5 pCt. Wasser verlangt.

Eine Brombestimmung ergab für die krystallisirte, wasserhaltige Säure einen Gehalt von 22.9 pCt., während die oben gegebene Formel 23.0 pCt. Brom verlangt.

Eine mit der entwässerten Säure ausgeführte Schwefelbestimmung führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Berechnet
S	10.51	10.9 pCt.

[1]) Diese Berichte XIX, 1730.

[2]) Für diese Bezeichnungsart ist ein für alle Mal die Stelle der CH_3-Gruppe = 1, die der C_3H_7-Gruppe = 4 gesetzt.

Auch die Salze dieser Sulfonsäure sind sämmtlich durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet, mit einziger Ausnahme des Silbersalzes, welches in kochendem Wasser schwer löslich ist und daher nur in Form von kleinen Krystallnädelchen erhalten werden konnte. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid wird aus den getrockneten Salzen schon beim Zusammenreiben in der Kälte das Sulfonchlorid gebildet, welches aus Aether in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen erhalten wird, welche bei 82° C. (uncorr.) schmelzen.

Durch Umsetzung mit Ammoniak wird das Chlorid leicht in das Sulfamid übergeführt; dieses krystallisirt namentlich aus Alkohol schön in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt wir zu 195° C. (uncorr.) bestimmten.

Offenbar ist diese Säure dieselbe, welche von Kelbe und Koschnitzky als α-Bromcymolsulfonsäure (l. c. p. 1732) bezeichnet worden ist.

Darum unterlassen wir es auch, die Salze eingehender zu beschreiben; nur sei erwähnt, dass das von uns in langen, platten Nadeln erhaltene Calciumsalz im Widerspruch mit Kelbe's Angabe nicht 8, sondern 6 Moleküle Krystallwasser enthielt. Doch kann uns diese Abweichung ebenso wenig wie der Umstand, dass Kelbe den Schmelzpunkt für das Sulfamid zu 187.5° C. angegeben hat (wir fanden 195° C.), veranlassen, an der Identität der beiden Säuren zu zweifeln.

Auch wir haben versucht, diese Bromcymolsulfonsäure, der man wohl ohne weiteres die Formel:

$$C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . C_3\overset{4}{H}_7 . \overset{3}{Br} . \overset{5}{S}O_3H$$

wird zuschreiben dürfen, zu entbromen und dadurch zu der p-Cymol(3)sulfonsäure zu gelangen. Als Reductionsmitel hierzu haben wir Natriumamalgam angewendet, welches in die wässerig alkoholische Lösung der Säure, unter zeitweiliger Neutralisation der alkalisch gewordenen Flüssigkeit mittelst Schwefelsäure, nach und nach eingetragen wurde. Diese Entbromung geht jedoch ungemein schwierig vor sich, so dass sehr bedeutende Mengen von Natriumamalgam nöthig sind, um einige Gramm der Säure zu entbromen. Kelbe und Koschnitzky geben an, dass durch Zinkstaub und Ammoniak das Brom leicht entzogen wird und dadurch eine Sulfonsäure entsteht, deren Amid bei 145° C. schmilzt. Ganz unzweifelhaft kann aber diese letztere Säure nicht, wie Kelbe und Koschnitzky meinen, die zweite, »bisher nicht bekannte (?)« p-Cymol(3)sulfonsäure sein, denn das Amid dieser Säure, welche schon vor 5 Jahren von Claus und Cratz (diese Berichte XIV, 2143) beschrieben worden ist, ist ein unkrystallinisches Oel.

Wir haben ferner, um zu dem (3)Bromcymol, dessen Darstellung nach der Methode von Gerichten's (diese Berichte XI, 1719) eine

äusserst missliche und unergiebige ist, zu gelangen, die *p*-Cymol(3)-sulfonsäure in wässeriger Lösung mit Brom behandelt. Dabei scheidet sich nach kurzer Zeit ein schwach gelb gefärbtes Oel ab, dessen Menge jedoch nur einem kleinen Theil der angewandten Sulfonsäure zu entsprechen scheint. Nach dem Reinigen durch Destillation mit Wasserdampf wurde das nun farblos erhaltene Oel der Rectification unterworfen.

Dabei destillirte dasselbe von 220—250° C. ununterbrochen über, ohne dass sich ein constanter Siedepunkt — wenigstens bei Anwendung der geringen, bis jetzt zu Gebote stehenden Mengen — beobachten liess. Offenbar ist dieses Product kein reines (3)Bromcymol, sondern es enthält noch in den Seitenketten gebromte Nebenproducte, wie sie bei diesen Bromreactionen der Sulfonsäuren nach unseren Erfahrungen in der Regel zu entstehen scheinen. Diese werden sich durch Destillation über Kali leicht entfernen lassen. Und wenn auch die Gewinnung der *p*-Cymol(3)sulfonsäure einerseits eine ziemlich umständliche Arbeit ist und, wie oben erwähnt, andererseits auch die Ueberführung derselben in das entsprechende Bromcymol nur recht ungenügende Ausbeuten giebt, so glauben wir doch, dass gegenwärtig diese Methode noch die günstigste ist, um das (3)Bromcymol darzustellen. Freilich geben Kelbe und Koschnitzky an, beim Bromiren der *p*-Cymol(2)sulfonsäure eine Bromcymolsulfonsäure erhalten zu haben (sie nennen sie *β*-Bromcymolsulfonsäure), welche beim Entsulfoniren durch überhitzten Wasserdampf (3)Bromcymol liefern soll; allein wir haben die Ueberzeugung, dass diese Angabe, die vor der Hand des experimentellen Beleges bedarf, auf einem Irrthum beruht. Schon theoretisch lässt sich voraussagen, dass beim Bromiren der *p*-Cymol(2)sulfonsäure in der Kälte das eintretende Bromatom — wenigstens vorwiegend — die Meta-Stellung zur Sulfongruppe, welche gleichzeitig die Ortho-Stellung zur Methylgruppe repräsentirt, einnehmen wird.

Es wird also die entstehende Säure die *p*-Cymol(6)brom(2)sulfonsäure sein, welche natürlich beim Entsulfoniren das gewöhnliche (2)Bromcymol liefern muss. Der von Kelbe und Koschnitzky angegebene Siedepunkt von 225° C. beweist nichts, da der Siedepunkt des (2)Bromcymols bei 228° C. liegt, und ebenso ist aus dem Schmelzpunkt der durch Oxydation aus dem Bromid erhaltenen Säure — 196° C. — kein Schluss zu ziehen, oder höchstens der, dass ein unreines Präparat der (2)Brom(4)methylbenzoësäure (Schmp. 204° C.) vorliegt, da aus dem (3)Bromcymol durch Oxydation nicht die entsprechende Bromtoluylsäure, sondern die entsprechende Bromtolylpropionsäure, deren Schmelzpunkt aber bedeutend niedriger liegen muss, zu erwarten wäre.

Den von 220—230° C. siedenden Theil des, wie oben beschrieben, aus der *p*-Cymol(3)sulfonsäure erhaltenen (3)Bromcymols haben wir der Sulfonirung mit rauchender Schwefelsäure unterworfen und dabei, wie es scheint, zwei, allerdings kaum krystallisirende Sulfonsäuren erhalten, mit deren eingehender Untersuchung wir eben beschäftigt sind. Endlich haben wir noch einer weiteren Bromcymolsulfonsäure zu erwähnen, nämlich derjenigen, welche bei der Einwirkung von Brom auf die wässerige Lösung der *p*-Cymol(3)sulfonsäure durch directe Bromirung gebildet wird. Diese Säure wird aus der wässerigen Lösung nach genügendem, concentrirendem Eindampfen in Form von schönen, glänzenden, farblosen Blättchen erhalten, deren Schmelzpunkt zu 180° C. (uncorr.) bestimmt wurde. Unzweifelhaft ist diese Säure verschieden von der zuerst beschriebenen *p*-Cymol(2)brom(5)sulfonsäure, die durch Sulfoniren des (2)Bromcymols erhalten wurde, und damit ist direct bewiesen, dass beim Bromiren der Cymol(3)sulfonsäure das Bromatom nicht in die Para-Stellung der Sulfongruppe gegenüber tritt. Offenbar wird, der gewöhnlichen Substitutionsregel entsprechend, das Bromatom in Meta-Stellung zur Sulfongruppe getreten sein, so dass in dieser Säure die *p*-Cymol(5)brom(3)sulfonsäure repräsentirt sein wird. — Auch mit der näheren Untersuchung dieser Säure sind wir gegenwärtig beschäftigt.

Wenn die Speculation, dass beim Sulfoniren des (3)Bromcymols die eintretende Sulfongruppe theils in die Para-, theils in die Ortho-Stellung zum Bromatom tritt, richtig ist, dann sind wir im Besitz der Mittel, alle 6 gebromten *p*-Cymolsulfonsäuren darzustellen.

Durch Sulfoniren des (2)Bromcymols werden erhalten:
die (2)Brom(5)sulfonsäure und die (2)Brom(3)sulfonsäure.

Durch Bromiren der (2)Sulfonsäure entsteht:
die (2)Brom(6)sulfonsäure.

Durch Sulfoniren des (3)Bromcymols sind zu erwarten:
die (3)Brom(6)sulfonsäure und die (3)Brom(2)sulfonsäure.

Durch Bromiren der (3)Sulfonsäure entsteht:
die (3)Brom(5)sulfonsäure.

Freiburg i./B., im Juli 1886.

---

451. Albert Vesterberg: Ueber Pimarsäuren.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Juli.)

Dextropimarsäure.

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) habe ich zu zeigen gesucht, dass die von Laurent, Duvernoy, Cailliot, Bruylants, Liebermann, Haller u. a. untersuchte sogenannte »Pimarsäure« nichts als ein Gemenge wenigstens drei verschiedener Säuren ist. Eine von diesen, die schon von Cailliot erwähnte, obgleich nicht völlig rein dargestellte Dextropimarsäure, habe ich nun etwas näher untersucht und will daher über die erhaltenen Resultate kürzlich berichten.

Darstellung. Französisches Galipot wird auf l. c. angegebene Weise mit verdünntem Alkohol behandelt und die so erhaltene weisse Masse in etwas mehr als berechneter Menge circa dreiprocentiger, heisser Natronlauge gelöst. Das nach einigen Tagen abgeschiedene Gemenge von schwerlöslichen Natriumsalzen, welches unter dem Mikroskope sich als ein Gemisch von amorphen, lichtbrechenden Kugeln und äusserst kleinen, dünnen Blättchen zu erkennen giebt, wird auf ein Tuch genommen und so gut als möglich von Mutterlauge befreit, was mit einiger Schwierigkeit verknüpft ist, weil die etwas seifenartige Masse beim Pressen leicht durch das Tuch geht. Nach einigen Umkrystallisirungen aus heissem, mit einigen Tropfen Natronlauge versetztem Wasser erhält man indessen hieraus grosse, perlglänzende Blätter, die sich zwischen Tüchern leicht auspressen lassen. Diese aber enthalten ausser Natriumdextropimarat auch Natriumsalz einer anderen isomeren Säure, die ich bis auf weiteres β-Pimarsäure nennen will. Durch Digeriren mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure werden die Säuren freigemacht und nach Auswaschen mit Wasser abgepresst. Man krystallisirt nun wiederholt aus Alkohol oder besser Eisessig um, bis der Schmelzpunkt auf 210—211° gestiegen ist, und erhält so völlig reine Dextropimarsäure. Ein beträchtlicher Theil dieser Säure aber bleibt nebst β-Pimarsäure in den Mutterlaugen zurück. Wenn man daher diese mit Wasser fällt (wenn Eisessig) oder abdestillirt (wenn Alkohol verwendet worden ist) und auf's neue krystallisirt, so kann man noch etwas reine Dextropimarsäure gewinnen. Die gesammte Ausbeute ist aber gering. Mehr als $1\frac{1}{2}$—2 pCt. vom Gewichte des Harzes lassen sich schwerlich erhalten.

Eigenschaften. Ueber Schmelzpunkt, Löslichkeit, Rotationsvermögen und Formel der Dextropimarsäure siehe l. c. S. 3332 u. f. Die Säure ist auch in heissem Petroleumäther ziemlich schwer löslich.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3331.

Charakteristisch für die Säure ist, dass, wenn man ihre ätherische Lösung mit einem Tropfen Ammon schüttelt, sich das in Aether unlösliche Ammoniumsalz als feine Nadeln abscheidet.

Krystallisation. In Beziehung auf Harzsäuren wird gewöhnlich angegeben, dass sie nach dem Schmelzen glasartig erstarren. Völlig reine Dextropimarsäure krystallisirt aber nach dem Schmelzen sehr leicht, selbst im Haarrohr. Grosse Krystalle der Säure erhält man leicht aus warmer, nicht allzu concentrirter Alkohol- oder Eisessiglösung, oder am besten durch freiwilliges Verdunsten einer Aetherlösung. Einige auf die letzte Weise erhaltene Krystalle sind gütigst von Hrn. Professor W. C. Brögger in Stockholm gemessen worden. Ich theile hier seine Resultate mit:

»Die Krystalle sind tafelförmig. Der erwählten Stellung nach ist die Fläche der Tafeln mit der Basis parallel, wobei die Tafeln gewöhnlich längs der a-Axe linealartig ausgezogen sind. Krystallsystem wahrscheinlich rhombisch. Axenverhältniss

$$a : b : c = 0.70564 : 1 : 1.89365.$$

Beobachtete Formen:

$$c = oP\,(001),\ a = \infty\breve{P}\infty\,(100)$$

$$m = \infty P\,(110),\ d = \breve{P}\infty\,(011),\ x = \overline{P}\infty\,(101).$$

Ausserdem ist auf einem Krystalle eine nicht messbare Pyramide beobachtet worden.

	Gemessen	Berechnet
110 : 100	35° 12½' *	35° 12½' *
110 : 1$\bar{1}$0	70° 28'	70° 25'
011 : 01$\bar{1}$	55° 42'.*	55° 42' *
011 : 0$\bar{1}$1	124° 25'	124° 18'
001 : 100	89° 58'	90° 0'
101 : 100	69° 30'—71°	71° 9'

Die Form $\overline{P}\infty$ (101) konnte nicht befriedigend gemessen werden; sie wurde auf 11 Krystallen wahrgenommen, auf allen nur auf der einen Seite von 001, oben, ein Verhalten, das auf monoklines System hindeuten konnte, was aber wenig wahrscheinlich ist wegen der übrigens rhombischen Symmetrie, mit dem Winkel 001 : 100 so nahe bei 90°, dass man die beobachtete Abweichung von 0° 2' ausser Acht lassen kann; auch das optische Verhalten spricht für das rhombische System. Da Pyramidenflächen nur auf einem einzigen Individuum beobachtet sind und hier nicht gemessen werden konnten, ist es nicht möglich zu entscheiden, ob die Krystalle der holoëdrischen Abtheilung angehören, oder ob sie vielleicht einer hemiëdrischen Abtheilung des rhombischen Systems zuzurechnen sind, was durch das Drehungsvermögen der Lösung vielleicht nicht unwahrscheinlich wird.

Der Plan der Axen ist der erwählten Stellung nach dem Makropinakoïd (100) und die spitzige Bisectrix der Verticalaxe parallel. Der Axenwinkel ist in der Luft für Lithium- und Thalliumlicht:

	Li	Tl
2 E	76° 48′	76° 36′

Die Dispersion ist also äusserst klein. Optischer Charakter positiv«.

Salze der Dextropimarsäure.

Ungleich den meisten anderen Harzsäuren giebt Dextropimarsäure vorzugsweise krystallisirende Salze. Ich habe daher, um die Säure näher zu charakterisiren, einige solche hergestellt und analysirt.

1. **Kaliumsalz.** Eine Lösung der Säure in heisser, verdünnter Kalilauge erstärrt beim Erkalten zu einer weissen, seifenartigen Masse, die aus äusserst feinen, biegsamen Nadeln besteht. Durch Auspressen zwischen Löschpapier konnte es nicht von constantem Wassergehalte erhalten werden. Das bei 100° getrocknete Salz enthielt 10.5 pCt. Kalium (berechnet für $C_{20}H_{29}O_2K$ 11.5 pCt.).

2. **Natriumsalz.** a) In Blättern $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$ (?). Wird erhalten durch Lösen der Säure in heisser, verdünnter (1 procentiger) Natronlauge. Beim Erkalten setzen sich schöne, perlglänzende Blätter ab, die bisweilen rhombisch, am öftesten aber ihrer Dünne wegen sehr zerbrochen und unregelmässig begrenzt sind. Auch hier zeigte es sich schwer, das Salz durch Auspressen von constantem Wassergehalte zu bekommen. Das Krystallwasser geht langsam und unvollständig im Exsiccator, leicht bei 100° weg.

Analyse:

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$	für $C_{20}H_{29}O_2Na$
$5H_2O$	—	22.73	22.87	22.23	21.74	— pCt.
Na[1])	7.03	—	7.05	—	—	7.10 »

b) In Nadeln. $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$. Wenn das vorige Salz aus 80procentigem Weingeist umkrystallisirt wird, so erhält man es in Gestalt von feinen Nadeln, die nach dem Auspressen analysirt wurden. Das Krystallwasser geht bei 100° weg.

Analyse:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{20}H_{29}O_2Na + 5H_2O$
Na	5.40	5.37	5.55 pCt.
$5H_2O$	22.09	21.95	21.74 »

Das Natriumsalz der Dextropimarsäure gleicht in mancher Hinsicht den Alkalisalzen der höheren Fettsäuren. Wie diese wird es

---

[1]) Berechnet auf bei 100° getrocknete Substanz.

in wässriger Lösung von überschüssigem Alkali, wie auch von Neutralsalzen (NaCl) gefällt. Von viel Wasser wird es ein wenig zersetzt (beim Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser muss daher eine Spur Natronlauge zugesetzt werden). Selbst Kohlensäure zersetzt die wässrige Lösung des Salzes in der Kälte, obgleich die Säure beim Erwärmen Kohlensäure aus Alkalicarbonatlösungen auszutreiben vermag.

3. Ammoniumsalz. Die Säure löst sich schwer auch in kochendem wässrigen Ammoniak, leicht aber, wenn etwas Alkohol zugesetzt wird. Die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Masse langer, feiner Nadeln. Das Salz ist äusserst unbeständig. Ammoniak geht schon bei gewöhnlicher Temperatur und noch leichter beim Kochen mit Wasser oder Alkohol völlig weg. Die Analyse ist daher etwas unsicher. Zwar enthielt eine ausgepresste Probe 4.4 pCt. Stickstoff (wie berechnet für $C_{20}H_{29}O_2NH_4$), aber eine andere, auf dieselbe Weise behandelte Probe verlor im Exsiccator mehr als 10 pCt. des Gewichtes.

4. Silbersalz, $C_{20}H_{29}O_2Ag$. Wenn eine kochende, 2procentige Lösung des Natriumsalzes in 70procentigem Weingeist mit einer gleichen Lösung von Silbernitrat versetzt wurde, so entstand eine amorphe, voluminöse Fällung, die sich aber bald in ein schweres, von kleinen Prismen gebildetes Krystallmehl umsetzte. Es hatte einen schwachen Stich ins röthliche, wurde vom Lichte nicht verändert und konnte bei 90—100° ohne Zersetzung getrocknet werden. Leicht löslich in warmem Ammoniak. (Analyse: Siehe l. c. S. 3333.)

Die folgenden Salze wurden durchaus wie das Silbersalz dargestellt, nur verwendete ich statt der Nitrate die Acetate der resp. Basen.

5. Baryumsalz, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba + 9H_2O$. Feine, biegsame Nadeln. Nur ein Theil des Krystallwassers ging bei 100° weg; bei 140—150° wurde das Salz etwas zersetzt.

Analyse (mit lufttrocknetem Salze):

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ba + 9H_2O$
Ba	15.05	15.14	15.21 pCt.
$4H_2O$	8.17	8.12	7.99 »

6. Calciumsalz, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca + H_2O$, gleicht dem Baryumsalze. Das Krystallwasser ging erst bei 120—130° weg.

Analyse (mit ausgepresstem Salze):

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Ca + H_2O$
Ca	6.27	6.06 pCt.
H_2O	2.70	2.73 »

7. **Bleisalz**, $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$. Kleine Nadeln.[1])

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{29}O_2)_2Pb$
Pb	25.19	25.59 pCt.

8. **Kupfersalz.** Amorphe, schön blaugrüne Flocken. Es wurde nicht analysirt.

Löslichkeit der Dextropimarate. Die Kalium- und Natriumsalze lösen sich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser. Das Ammoniumsalz wird von heissem Wasser zerlegt, ist aber auch in überschüssigem, heissem Ammoniak sehr schwer löslich (Unterschied von β-Pimarsäure). Die Alkalisalze lösen sich leicht in Alkohol. Die übrigen Salze sind in Wasser nicht, in Alkohol wenig oder nicht löslich. In Aether sind alle Dextropimarate so gut wie unlöslich (Unterschied von Sylvinsäure).

Ester der Dextroprimarsäure.

1. **Aethylester**, $C_{20}H_{29}O_2C_2H_5$. Duvernoy[2]) gelang es nicht, einen krystallisirenden Aethylester der »Pimarsäure« zu erhalten, weder durch Behandeln des Silbersalzes mit Jodäthyl noch durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die alkoholische Lösung der freien Säure. Besser wird das Resultat (nach erst genannter Methode), wenn man mit reiner Dextropimarsäure operirt. Silberdextropimarat löst sich leicht in Jodäthyl, die Lösung trübt sich aber bald von abgeschiedenem Jodsilber, und wenn man eine Weile erhitzt, so ist die Umsetzung bald vollendet. Nach Verdunsten des Jodäthyls zieht man den gebildeten Ester mit heissem Alkohol aus. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine zähflüssige Masse, die bei Abkühlung krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird der Ester leicht gereinigt. Man erhält ihn so in sehr langen (2 cm), schräg abgeschnittenen, platten Prismen, die bei 52° glatt schmelzen und sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn lösen. Der Ester ist sehr beständig. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei eintägigem Erhitzen (im Rohr bei 100°) nicht ein. Auch durch Kochen (einige Minuten) mit alkoholischem Kali wird er nicht verändert.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{29}O_2C_2H_5$
C	79.51[3])	80.00 pCt.
H	10.72	10.30 ».

[1]) L. c. habe ich irrthümlich angegeben, das Bleisalz sei amorph.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 148, 143.

[3]) Der Kohlenstoffgehalt wurde etwas zu gering gefunden, weil beim Auspressen die Substanz mit etwas Filtrirpapier verunreinigt wurde.

2. Methylester, $C_{20}H_{29}O_2CH_3$, wird wie der Aethylester erhalten und gleicht diesem. Schmp. 69°. Leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{29}O_2CH_3$
C	79.90	79.75 pCt.
H	10.72	10.13 »

Chlorid der Dextropimarsäure.

Duvernoy[1]) behandelte »Pimarsäure« mit Phosphorpentachlorid, erhielt aber kein krystallisirendes Product. — Von Dextropimarsäure erhält man folgendermaassen leicht ein krystallisirendes Chlorid. Eine Lösung der Säure in Schwefelkohlenstoff wird mit berechneter Menge (1 Mol.) Phosphorpentachlorid versetzt. Wenn die ruhige Gasentwicklung beendet und alles aufgelöst ist, destillirt man den Schwefelkohlenstoff durch gelindes Erwärmen ab (am besten bei vermindertem Drucke). Der etwas zähflüssige Rückstand erstarrt beim Abkühlen leicht und giebt eine aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse, die durch kräftiges Auspressen und Trocknen im Vacuumexsiccator von Phosphoroxychlorid zu befreien ist. Die Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln (Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Ligroïn) sehr leicht löslich und konnte daher nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Es schmilzt bei 64—66°. Bei Aufbewahrung im geschlossenen Gefässe zersetzt sie sich allmählich unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{29}OCl$
Cl	10.4	11.1 pCt.

Verhalten der Dextropimarsäure beim Destilliren im Vacuum.

Laurent[2]) und Duvernoy[1]) geben an, dass »Pimarsäure« beim Destilliren (im Vacuum) sich in Sylvinsäure umsetzen solle, was dagegen von Siewert[3]) bestritten wird. Ich habe daher Dextropimarsäure in dieser Hinsicht untersucht. 1 g reine Dextropimarsäure wurde in einer kleinen Retorte erhitzt. Mittelst einer Wasserluftpumpe wurde ein Vacuum von 740—750 mm hervorgebracht, während ein langsamer Strom Kohlensäure durch den Apparat geleitet wurde. Als die Säure geschmolzen war, begann sie bald zu kochen und setzte sich im Retortenhalse als eine strahlig krystallinische Masse

[1]) Ann. Chem. Pharm. 148, 143.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 68, 335.
[3]) Zeitschr. f. ges. Naturwissenschaften 14, 311.

ab. Die Säure destillirte vollständig, ohne dass eine Zersetzung bemerkt werden konnte. Die destillirte Säure war ganz weiss und schmolz bei 203—207°. Sie zeigte übrigens alle charakteristischen Eigenschaften der Dextropimarsäure. Im Vacuum kann Dextropimarsäure somit fast unverändert destillirt werden. Sylvinsäure wird dabei nicht gebildet.

Einwirkung von Säuren auf Dextropimarsäure.

Da von Duvernoy angegeben wurde, Sylvinsäure bilde sich auch bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von »Pimarsäure«, so habe ich einige Versuche über das Verhalten der Dextropimarsäure gegen Säuren gemacht; um so mehr, als es von vorn herein nicht unwahrscheinlich erschien, dass Dextropimarsäure als ein Terpenderivat hierdurch in irgend eine isomere Modification überführt werden könnte, weil es bekannt ist, dass die Terpene durch Säuren sehr leicht »invertirt« werden.

1. 1 g reine Dextropimarsäure wurde mit 1 g gewöhnlicher, verdünnter Schwefelsäure und so viel Alkohol, als zur Lösung in der Wärme nöthig war, 2 Tage im Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte die Säure fast unverändert aus (Schmp. 203—208°). Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn gewöhnliche Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure anstatt Schwefelsäure verwendet wurde. Verdünnte Mineralsäuren wirken also in alkoholischer Lösung nicht merklich auf Dextropimarsäure ein.

2. Eine alkoholische Lösung der Dextropimarsäure wurde unter Abkühlung mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Ein grosser Theil der Säure schied sich dabei unverändert aus, und die Mutterlauge enthielt eine chlorhaltige Verbindung, die ich jedoch nicht rein erhalten konnte. Auch konnte ich auf diese Weise keinen Aethylester der Säure darstellen.

3. Auch wenn eine Aetherlösung der Säure mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, schied sich ein Theil der Säure unverändert aus, falls die Lösung abgekühlt erhalten wurde, wenn sie sich dagegen freiwillig erwärmen konnte, blieb alles gelöst, und beim Verdunsten des Aethers wurde eine zähe Masse erhalten, die beim Reiben mit einem Platinspatel weiss erstarrte. Nach dem Trocknen im Vacuumexsiccator über Kali schmolz sie bei 118—130° und gab deutliche Chlorreaction, enthielt aber nach der Analyse nur 0.6 pCt. Chlor.

Die Substanz war leicht löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirte leicht aus verdünntem Alkohol. Es gelang mir aber nicht auf diese Weise reine Substanz zu erhalten; denn auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz sie gar nicht glatt (135—150°) und gab fortdauernd Reaction auf Chlor. Sie löste sich etwas in kalter, viel leichter in heisser, verdünnter Natronlauge und

Ammoniak. Das Natriumsalz war amorph; die Lösung in heissem Ammoniak setzte dagegen Nadeln in geringer Menge ab. Das Bleisalz (erhalten durch Fällen einer kochenden, weingeistigen Lösung der Säure mit Bleiacetat) war in Nadeln krystallisirt und löste sich leicht in Aether.

Eine Elementaranalyse der Säure ergab:

	Gefunden	Ber. f. $C_{20}H_{30}O_2$
C	78.05	79.47 pCt.
H	9.92	9.93 »

Es dürfte hieraus ersichtlich sein, dass Dextropimarsäure durch Einwirkung von Chlorwasserstoff (wenn wir die Bildung einer geringen Menge eines chlorhaltigen Productes ausser Acht lassen) in eine isomere Modification überführt worden ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Modification gerade Sylvinsäure ist; aber diese Vermuthung kann erst dann mit Gewissheit entschieden werden, wenn die Sylvinsäure selbst näher untersucht worden sein wird.

Behandeln der Dextropimarsäure mit Natriumamalgam.

Eine alkoholische Lösung der Säure wurde von Zeit zu Zeit während drei Wochen mit Natriumamalgam versetzt. Nach Verdünnung mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure fiel nun die Säure mit unverändertem Schmelzpunkte aus und zeigte übrigens die Eigenschaften der ursprünglichen Säure. Dextropimarsäure nimmt also beim Behandeln mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff auf.

Reduction der Dextropimarsäure mittelst Jodwasserstoffsäure.

Reine Dextropimarsäure wurde auf dieselbe Methode, die Liebermann[1]) und Haller[2]) bezüglich der Sylvin- und Pimarsäure anwandten, mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor erhitzt; nur verwendete ich etwas stärkere Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gewicht) und etwas weniger Phosphor. Der erhaltene Kohlenwasserstoff wurde mit heisser Kalilauge gewaschen und in Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers destillirte er grösstentheils zwischen 320—330° (uncorr.) und wurde nach erneuerter Destillation fast farblos erhalten. Ausbeute gut. Zähflüssig, erstarrt nicht in Kältemischung; wird von kochender, concentrirter Salpetersäure (1.45 spec. Gewicht) kaum angegriffen.

Analyse:

	Gefunden			Berechnet	
	I.	II.	III.	für $C_{20}H_{34}$	für $C_{20}H_{32}$
C	87.65	87.11	87.65	87.59	88.23 pCt.
H	12.79	12.46	12.86	12.41	11.77 »

[1]) Diese Berichte XVII, 1884. [2]) Diese Berichte XVIII, 2165.

Analyse II wurde im Schiffchen im Sauerstoffstrom, I und III mit Bleichromat und Sauerstoff gemacht.

Es ist hieraus ersichtlich, dass dem Kohlenwasserstoff die Formel $C_{20}H_{34}$ zukommt und dass er also ein Kolofendihydrür ist. Die Reaction ist wahrscheinlich so verlaufen, dass aus $C_{20}H_{39}OOH$ zuerst $C_{20}H_{32}$, Kolofen, gebildet worden ist, und dass dieses dann durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff zwei Atome Wasserstoff aufgenommen hat.

Einen sehr ähnlichen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{32}$ haben Montgolfier[1]) und Letts[2]) erhalten durch Erhitzen von salzsaurem Terpentinöl, $C_{10}H_{16}HCl$, mit Natrium. Er kochte bei 321° (corr.) und wurde von kochender, concentrirter Salpetersäure kaum angegriffen.

Die von Liebermann und Haller aus Sylvin- und »Pimarsäure« mittelst Jodwasserstoffsäure erhaltenen Kohlenwasserstoffe scheinen, den Analysen nach zu urtheilen, Gemenge von Kolofen, $C_{20}H_{32}$, und Kolofendihydrür, $C_{20}H_{34}$, gewesen zu sein.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, Juli 1886.

---

452. Friedrich C. G. Müller: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 30. Juli.)

I. Ein Vorlesungsthermometer.

Eins der dringendsten Bedürfnisse des naturwissenschaftlichen Experimentalunterrichts ist ein einfaches Thermometer, dessen Angaben bis auf 8 m Entfernung beobachtet werden können. Die Quecksilberthermometer gewöhnlicher Art sind nichts weniger als Vorlesungsapparate, da ihr Stand kaum 1 m weit erkannt werden kann. Durch eine Vergrösserung der Abmessungen gelangt man beim Quecksilberthermometer auch nicht recht zum Ziel, weil der Faden in Folge der Lichtreflexion nur bei bestimmter Beleuchtung und auch dann nur aus einer bestimmten Richtung auf weitere Entfernungen gut zu sehen ist. Deshalb habe ich an Stelle des Quecksilbers *concentrirte* Schwefelsäure, welche durch Zusatz von organischen Substanzen, z. B. Zucker, geschwärzt ist, als thermometrische Flüssigkeit genommen.

---

[1]) Ann. de chim. phys. [5] 19, 150.
[2]) Diese Berichte XIII, 793.

Dieselbe dehnt sich regelmässig aus, gestattet der Scala einen ausreichenden Umfang zu geben und hat vor dem Quecksilber den Vorzug eines $3^1/_2$ mal grösseren Ausdehnungscoëfficienten.

Fig. 1.



Die nebenstehende Figur 1 zeigt in $^1/_4$ natürlicher Grösse ein Schwefelsäurethermometer, welches sich in sechsjährigem, vielseitigen Gebrauche beim Unterricht bewährt. Es hat die gleiche Einrichtung, wie die entsprechenden Quecksilberthermometer. Die Scala ist auf einem Cartonstreifen angebracht, welcher der Länge nach unter einem Winkel von 120° geknickt ist und hinter die Thermometerröhre geschoben wird. Die Einknickung bezweckt, dass die Scala auch von der Seite her gut beobachtet werden kann. Kräftige, schwarze Scalenstriche sind in Intervallen von 10 zu 10 Graden aufgetragen, die Einzelgrade schätzt man nach dem Augenmaass. Die Felder für die Dekaden unmittelbar über und unter 0°, 100°, 200° sind carminroth, die Felder bei 50° und 150° grün getuscht.

Die Füllung, sowie die Herstellung der Scala, habe ich selber vorgenommen. Ich glaube aber, dass der Verkaufspreis eines solchen Thermometers sich auf 4 ℳ belaufen wird.

Das Thermometerrohr hat 0.8 mm im Lichten; das Gefäss ist 25 mm lang, 10 mm breit.

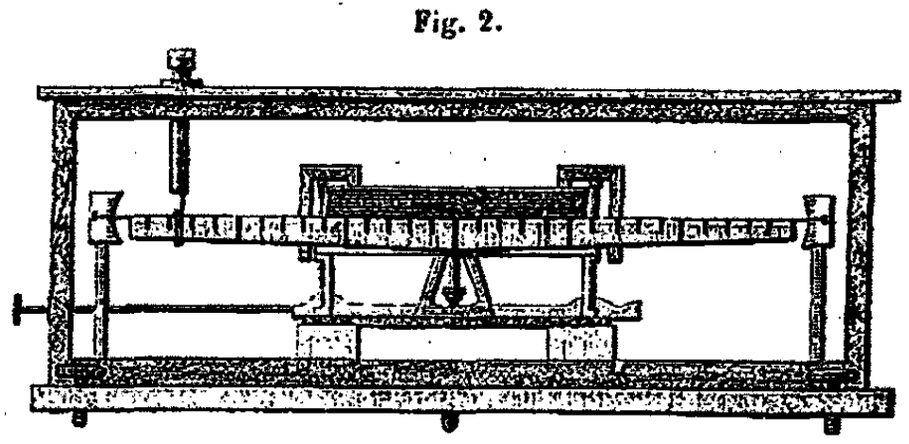
Zum Schluss seien noch einige beim Vergleich des beschriebenen Thermometers mit dem Quecksilberthermometer erhaltene Beobachtungen mitgetheilt:

Hg	—20.5	0	40.5	100	205
SO_4H_2	—21	0	40.5	99.5	204.

II. Vorlesungsgalvanometer.

Da Galvanometer auch bei chemischen Untersuchungen und in chemischen Vorlesungen Verwendung finden, dürfte die nachfolgende kurze Beschreibung eines von mir in der »Zeitschrift für Instrumentenkunde« 1884, 120 ausführlich besprochenen Instrumentes auch in »Diesen Berichten« am Platze sein. Fig. 2 zeigt dasselbe in $^1/_{10}$ natürlicher

Fig. 2.



Grösse und bedarf nur weniger Worte zur Erläuterung. Innerhalb des horizontal angeordneten Multiplicators balancirt ein starker zusammengesetzter Magnet auf einer Schneide und steht mit einem vorn vor dem Multiplicator schwebenden Aluminium-Lineal in fester Verbindung. Dieser magnetische Wagebalken ist mit Schrauben zur Regulirung des Schwerpunktes versehen und wird nur beim Gebrauch durch eine exacte Arretirvorrichtung auf die Schneide gesetzt.

Die Theorie des Instrumentes ist die denkbar einfachste; die Drehkraft des Stromes wird durch Wägung bestimmt, indem man durch Verschiebung eines Reiters auf dem Lineal den magnetischen Wagebalken wieder in die Nulllage bringt. Die Reiter sind paarweise vorhanden und hängen an den Enden des Lineals; sobald durch den galvanischen Strom das Gleichgewicht gestört wird, schiebt man mit einer einfachen Vorrichtung den sinkenden Reiter bis zum Eintreten des Gleichgewichts nach der andern Seite zu. Man hat so die ganze Länge des Lineals zur Verfügung. Die Schenkel der geschwärzten Reiter können vor Lineal noch aus 8 m Entfernung deutlich gesehen werden. Für Demonstrationen enthält das Lineal ein mit schwarzer Oelfarbe aufgetragene weithin sichtbare, gröbere Theilung; für feinere Untersuchungen ist ausserdem noch eine eingeritzte Theilung vorhanden. Zur augenblicklichen Dämpfung der Schwingungen dient eine kleine Metallscheibe, welche an einem Haar am Ende des Lineals hängt und in Glycerin taucht.

Das Instrument ist jederzeit zum Gebrauche fertig und unabhängig vom Erdmagnetismus und der Nähe magnetischer Massen. Handelt es sich um grössere Intensitäten, so läuft der Strom ohne Widerstand nur einmal um den Magneten, wobei der innere aus starkem Kupferblech bestehende Theil des Multiplicatorrahmens als Leiter dient. Für schwächere nimmt man den aus 200 Windungen eines 2 mm dicken Kupferdrahts gebildeten Multiplicator. Die Reitergewichte werden mit Hülfe des Voltameters so abgeglichen, dass sie direct chemische Einheiten an der Scala zeigen. Die Dauer einer Messung beträgt 10 bis 15 Secunden. Was die Empfindlichkeit anlangt, so ist aus grösserer Entfernung noch $^1/_{1000}$ Knallgaseinheit zu beobachten, in der Nähe $^1/_{5000}$.

Zum Galvanometer gehört noch ein am angegebenen Orte beschriebener Rheostat, welcher in einfachster und einem ganzen Auditorium sichtbaren Weise gestattet, 0—50 m eines dünnen Drahts einzuschalten, wodurch man den Strom auf eine bestimmte Stärke einstellen kann.

In Bezug auf die Demonstration der elektrolytischen Gesetze sei bemerkt, dass sich zur Bestätigung des ersten Faraday'schen Gesetzes das Mohr'sche Knallgasvoltameter für Vorlesungen ganz vorzüglich

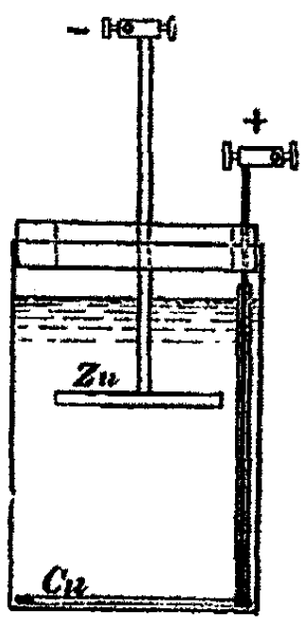
eignet. Mit Hülfe desselben wird vor dem Auditorium der Werth der Galvanometerscala im chemischen Maass festgestellt. Hiernach leitet man den Strom von 2 Zinkkohleelementen durch Galvanometer, Rheostat, eine Kupfer- und Silberzelle. Erstere Zelle enthält concentrirte Kupfersulfatlösung zwischen Kupferplatten, die zweite NO_3Ag-Lösung zwischen Silberplatten. Die Platten sind 10 cm hoch, 5 cm breit und stehen in 1 cm Abstand einander gegenüber. Man lässt nun den Strom, mit der Stärke 10.30 Minuten hindurch gehen. In dieser Zeit wären 300 ccm Knallgas entwickelt, entsprechend 200 ccm Wasserstoff. Dieselben wiegen $0.089 \cdot 0.2 = 0.0178$ g. Dies multiplicirt mit dem halben Atomgewicht des Kupfers giebt als Zunahme der Kupferkathode 0.56 g, mit dem Atomgewicht des Silbers multiplicirt als Zunahme der Silberkathode 1.92 g. Diese Gewichtszunahmen lassen sich an einer gewöhnlichen Standwage hinreichend genau bestätigen.

Das vorstehend beschriebene Galvanometer wurde von Hrn. Mechanikus Wanke in Osnabrück meisterhaft ausgeführt.

III. Demonstrationen des Princips der constanten galvanischen Ketten.

Auf dem Boden eines Glascylinders von etwa 8 cm Durchmesser und 16 cm Höhe befindet sich eine runde Kupferplatte, mit welcher der durch eine Glasröhre isolirte Poldraht verbunden ist, siehe Fig. 3. Die Zinkplatte ist an einem dicken, gefirnissten Kupferdraht befestigt, welcher mit einiger Reibung durch den Deckel geht. In den Cylinder kommt verdünnte Schwefelsäure. Werden nun die Klemmen durch starke Kupferdrähte mit dem Galvanometer verbunden, so functionirt das Element als ein sogenantes unconstantes, und eine weithin sichtbare Wasserstoffentwicklung geht von der Kupferplatte aus. Nun wird, ohne dass sonst etwas geändert wird, mit Hülfe einer Trichterröhre, welche man durch Randeinschnitte des Deckels einführt, die Kupferplatte mit gepulvertem Kupferoxyd bestreut. Auf der Stelle hört die Wasserstoffentwicklung auf und der Strom wird fast doppelt so stark; das schwarze Kupferoxyd wird nach und nach zu rothem Kupfer, worauf die alten Verhältnisse wieder eintreten. Bei 1 mm dicker Oxydschicht kann das Element eine Stunde lang als constantes functioniren. Durch Höher- oder Niedrigerstellen der Zinkplatte wird die Stromstärke im umgekehrten Verhältniss

Fig. 8.



des Plattenabstandes geändert und damit nebenbei das Ohm'sche Gesetz ersichtlich.

Der beschriebene Versuch ist deswegen so überzeugend, weil die Beseitigung des Wasserstoffs erreicht wird, ohne Abänderung aller übrigen Verhältnisse, namentlich des inneren Widerstandes. Uebrigens bietet das Experiment anderseits auch ein sehr lehrreiches Beispiel für das Verhalten des Wasserstoffs im status nascendi.

An Stelle des Kupferoxyds kann durch die Trichterröhre auch eine Schicht concentrirter Kupfersulfatlösung auf die Kupferplatte gebracht werden; durch dieses in der Praxis so viel angewandte Mittel wird der Wasserstoff ebenfalls beseitigt, aber der Strom nicht in dem Maasse verstärkt, wie mittelst Kupferoxyd.

Auch die Gesetze der Zinkplatinkette lassen sich in ähnlicher Weise ausgezeichnet demonstriren. An Stelle der Kupferplatte kommt eine Platinplatte auf den Boden des Gefässes. Nachdem man das Element zuerst als unconstantes eine Zeit lang hat gehen lassen, giesst man mittelst der Trichterröhre eine Schicht concentrirter Salpetersäure auf die Platinplatte. Der Wasserstoff verschwindet und die Stromstärke verdreifacht sich. Das Element kann längere Zeit kräftig functioniren, wobei bald Grünfärbung der Salpetersäure sichtbar und weiterhin Stickoxydgas entbunden wird.

Der Versuch lässt sich unter Anwendung von Chromsäuremischung in analoger Weise vorführen. —

Brandenburg, den 6. Juli 1886.

453. P. T. Cleve: Ueber eine neue Nitronaphtalin-β-sulfonsäure.

(Eingegangen am 3. August.)

Früher habe ich durch Nitrirung des Bleisalzes der β-Sulfonsäure des Naphtalins zwei Säuren erhalten, welche ich als β- und ϑ-Säure bezeichnete. Neuerdings habe ich eine dritte Säure isolirt. Man nitrirt das Natriumsalz der β-Sulfonsäure, sättigt mit Baryt und zieht das Gemenge der Barytsalze mehrmals mit kochendem Wasser aus. Das Barytsalz der β-Säure ist sehr wenig löslich, das Barytsalz der ϑ-Säure aber verhältnissmässig leicht löslich, so dass das Salz der dritten Säure in den intermediären Fractionen enthalten ist. Man stellt die Kalisalze derselben dar, und aus diesen mit Phosphorpentachlorid die Chloride, welche man aus Benzol und dann aus Eisessig

krystallisirt. Man erhält so zwei Arten von Krystallen, grössere und feinere Nädelchen, welche man durch Schlämmen scheidet und nachher aus Eisessig umkrystallisirt. Die grösseren Krystalle besassen den Schmelzpunkt des Chlorides der β-Säure. Die blassgelben Nädelchen schmolzen bei 140°. Aus diesen wurde die Säure durch Kochen mit Wasser erhalten.

Die γ-Nitronaphtalinsulfonsäure ist eine leicht lösliche Masse von gelber Farbe. Sie treibt Kohlensäure aus Carbonaten aus und giebt ziemlich schwerlösliche Salze.

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6NO_2SO_4K$, bildet schwer lösliche, feine, biegsame Nädelchen, welche bei 100° getrocknet ergaben:

K 13.54 pCt. statt 13.40 pCt.

Das Natriumsalz ist ziemlich löslich und bildet feine Nädelchen.

Das Silbersalz, $C_{10}H_6NO_2SO_3Ag$, ist leicht löslich und bildet blassgelbe Nädelchen. Bei 100° getrocknet gab es:

Ag 30.05 pCt. statt 30.00 pCt.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ba + 3H_2O$, scheidet sich, beim Erkalten der kochenden Lösung, in blassgelben Nädelchen aus, welche zwischen Papier gepresst und analysirt wurden.

	Berechnet	Gefunden
Ba	19.41	19.69 pCt.
H_2O	8.87	7.77 »

Das bei 100° getrocknete Salz ergab:

Ba 21.06 pCt. H_2O 2.12 pCt.,

welches mit der Formel $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Ba + H_2O$ übereinstimmt. Berechnet 20.77 pCt. Ba und 2.73 pCt. H_2O.

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6NO_2SO_3)_2Pb + 3H_2O$, bildet schwerlösliche, gelbliche Nadeln. Zwischen Papier gepresst gab das Salz bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
Pb	26.50	27.01 pCt.
H_2O	8.28	7.06 »

Ein Doppelsalz mit Bleiacetat von der Zusammensetzung, $C_{10}H_6NO_2SO_3 . Pb . CO_2CH_3$, wurde erhalten beim Vermischen der Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in weisslichen, schwerlöslichen Nadeln aus, welche bei 100° getrocknet gaben:

	Gefunden	Berechnet
Pb	39.66	39.90 pCt.
C	27.99	27.82 »
H	2.14	1.74 »

Der Aethyläther, $C_{10}H_6NO_2SO_3C_2H_5$, wurde durch Zersetzung des Silbersalzes mit Aethyljodid erhalten und krystallisirt aus

kochendem Alkohol in blassgelben, feinen und in kaltem Alkohol schwer löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 114.5°.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet
C	50.84	51.25 pCt.
H	4.08	3.91 »

Das Chlorid, $C_{10}H_6NO_2SO_2Cl$, ist in reinem Zustande sehr schwer löslich in Eisessig und bildet kleine, blassgelbe Nadeln von dem Schmelzpunkte 140° oder vielleicht richtiger 139.5°.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet
C	44.16	44.20 pCt.
H	2.48	2.21 »
N	5.31	5.15 »
S	11.99	11.79 »
Cl	13.05	13.07 »
O	(23.01)	23.58 »

Das Amid, $C_{10}H_6NO_2SO_2NH_2$, wurde durch Kochen des Chlorides mit Alkohol und Ammoniak erhalten. Es bildet feine, lange, biegsame Nadeln vom Schmelzpunkt 225°.

	Gefunden	Berechnet
C	47.67	47.62 pCt.
N	11.25	11.11 »
H	3.38	3.17 »
S	12.52	12.70 »
O	(25.18)	25.40 »

Die γ-Amidonaphtalinsulfonsäure, $C_{10}H_6NH_2SO_3H$, wurde durch Reduction der Nitrosäure mit Eisenvitriol erhalten. Kleine, gelbe, schwer lösliche Nadeln.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab:

	Gefunden	Berechnet
C	53.72	53.81 pCt.
H	4.42	4.04 »
N	5.93	6.28 »
S	14.49	14.35 »
O	(21.44)	21.52 »

Das Material war nicht zureichend, die Salze zu untersuchen. Das Natriumsalz war leicht löslich und bildete kleine Schuppen.

Dichlornaphtalin aus γ-Nitronaphtalinsulfonsäure. Durch Erhitzen des Chlorides mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid wurde ein Dichlornaphtalin erhalten, welches in weissen, leicht löslichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 61° krystallisirte.

Die Analyse gab 36.09 statt 35.97 pCt. Cl, entsprechend der Formel $C_{10}H_6Cl_2$.

Dieses Dichlornaphtalin hat also denselben Schmelzpunkt wie das ϑ-Dichlornaphtalin, welches ich aus der ϑ-Säure erhalten habe.

Es geben also die beiden isomeren Nitronaphtalin-β-sulfonsäuren dasselbe Dichlornaphtalin, woraus hervorgeht, dass im einen oder im anderen Falle eine moleculare Umlagerung stattgefunden haben muss.

Upsala, Universitäts-Laboratorium, im Juli 1886.

454. J. Bongartz: Ueber Aethenyltrisulfid.

(Eingegangen am 5. August.)

Leitet man durch ein Gemisch von Benzaldehyd und Thiacetsäure trockenes Salzsäuregas oder versetzt man dasselbe mit trockenem Chlorzink, so bildet sich unter Wasserabspaltung eine Verbindung, der Dithioacetylbenzaldehyd, welchen ich kürzlich beschrieb[1]). Während doch die Merkaptane und besonders die Thioglycolsäure mit Aldehyden fast quantitativ in Reaction treten, macht die Thiacetsäure eine Ausnahme, indem die Ausbeute obiger Verbindung eine sehr geringe ist. Es wurde auf Grund dessen von mir die Vermuthung ausgesprochen, dass hier entweder weiter gehende Condensationen der Componenten stattfinden, oder dass sich Producte durch Vereinigung von zwei oder mehreren Molekülen Thiacetsäure bilden. In weiterer Verfolgung dieses Gegenstandes konnte ich bald eine eigenthümliche Condensation der Thiacetsäure constatiren.

Versetzt man Thiacetsäure mit geschmolzenem Chlorzink, so erwärmt sich das Gemisch kaum merklich, gleichzeitig entsteht eine langsame Entwicklung von Schwefelwasserstoff, und nach etwa zwölfstündigem Stehen ist die Flüssigkeit, mit Ausnahme einer gelblich gefärbten Schicht, welche zum grössten Theile aus Essigsäure besteht, krystallinisch erstarrt. Diese Krystalle wurden zunächst zur Entfernung des in geringer Menge anhaftenden Schwefelzinks mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, hierauf wurden dieselben mit starker Kalilauge gekocht, wobei anderweitige Nebenproducte in Lösung gingen, und schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet bei langsamer Krystallisation aus viel heissem Alkohol farblose Krystalle, welche in Aether und Chloroform leicht,

[1]) Diese Berichte XIX, 1934.

in heissem Alkohol schwerer löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 224—225°. Ueber denselben erhitzt, beginnt eine allmähliche Sublimation von feinen Nadeln, welche den gleichen Schmelzpunkt haben, gegen 300° tritt eine theilweise Zersetzung ein.

Die Analyse des Körpers lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_6S_3$	
C	31.9	32.2	32.00	pCt.
H	4.2	4.14	4.00	»
S	63.9	64.07	64.00	»

Unter Berücksichtigung der sich aus obiger Zusammensetzung ergebenden Formel, sowie des gleichzeitigen Entstehens von Schwefelwasserstoff und Essigsäure, kann man dem Bildungsprocesse der Verbindung folgende Gleichung zu Grunde legen:

$$4CH_3COSH = 2CH_3CSSH + 2CH_3COOH$$
$$2CH_3CSSH = C_4H_6S_3 + H_2S.$$

Zur weiteren Aufklärung des chemischen Vorganges wurde versucht, die analog zusammengesetzte Phenenylverbindung darzustellen, und zwar aus der Thiobenzoësäure sowohl wie aus der Dithiobenzoësäure, jedoch waren derartige Versuche ohne Resultat. Es scheint diese Reaction demnach nur den Thiosäuren der Fettreihe eigen zu sein, weitere Versuche hierüber werde ich demnächst noch anstellen und hoffe später darüber berichten zu können.

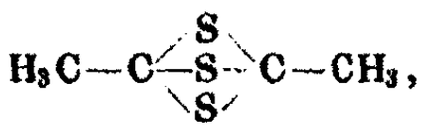
Bekanntlich beträgt die Ausbeute bei der Darstellung der Thiacetsäure aus Essigsäure und Phosphorpentasulfid höchstens die Hälfte der angewandten Essigsäure, es lag deshalb die Annahme nahe, dass sich in dem Rückstande obige Verbindung befinden könne, gebildet durch die Einwirkung des gleichzeitig entstehenden Phosphorsäureanhydrides. Ein Versuch ergab jedoch, dass dieses nicht der Fall ist, indem dem Rückstande durch Behandeln mit Wasser und nachträgliches Extrahiren mit heissem Alkohol die Verbindung nicht entzogen werden konnte, ein Gegenversuch, welcher die Bildung der Verbindung durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Thiacetsäure bezweckte, war ohne Resultat, indem das Gemisch noch nach tagelangem Stehen flüssig blieb und erst auf Zusatz von Chlorzink zu erstarren begann, ebenso verhielt sich trockenes Salzsäuregas.

Zur weiteren Charakterisirung der Verbindung wurde dieselbe im eingeschmolzenen Glasrohre sowohl mit concentrirter, alkoholischer Kalihydratlösung, als auch mit concentrirter, alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung erhitzt. Durch das Kalihydrat konnte aus dem Körper nach mehrstündigem Erhitzen auf circa 150° nur sehr wenig Schwefel abgespalten werden, selbst nach mehrstündigem Erhitzen

auf 200—220° war die entzogene Schwefelmenge noch nicht bedeutend, der grösste Theil der Substanz scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser unverändert ab. Fast ohne jede Einwirkung blieb das Kaliumsulfhydrat, selbst nach sechsstündigem Erhitzen auf 200—220°.

Bei den Oxydationsversuchen der Verbindung mit Kaliumpermanganatlösung resultirte ein in viel heissem Wasser löslicher Körper, welcher über 200° erhitzt, sich unter Schwärzung und ohne zu schmelzen zersetzt. Das Verhalten desselben gegen rauchende Salpetersäure, in welcher er sich löst und beim Verdünnen mit Wasser wieder abscheidet, liessen ihn als Sulfon erkennen. Eine vorläufige Analyse ergab ferner, dass nicht aller Schwefel in die Sulfongruppe übergeführt sei, es scheint vielmehr ein Gemisch von Oxydationsproducten vorzuliegen, auch bilden sich ausser den Sulfonen geringe Mengen Schwefelsäure. Ueber weitere Oxydationsversuche hoffe ich später Ausführliches mittheilen zu können.

Aus dem Verhalten der Verbindung gegen Kalihydrat, Kaliumsulfhydrat und Permanganat geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass in derselben der Schwefel doppelt an Kohlenstoff gebunden ist und dürfte ihr deshalb die folgende Structurformel:



sowie die Bezeichnung Aethenyltrisulfid zukommen.

Weitere Belege für die Richtigkeit dieser Formel sollen demnächst noch von mir erbracht werden.

Freiburg, den 31. Juli 1886. Laborator. des Prof. Baumann.

---

455. Adolf Baeyer: Ueber ein Condensationsproduct von Pyrrol mit Aceton.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. der k. Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 5. August.)

Vor einiger Zeit beobachtete ich die Bildung eines schön krystallisirenden Condensationsproductes von Pyrrol mit Aceton, welches vielleicht für einen oder den anderen Fachgenossen, von Interesse ist. Zur Darstellung desselben löst man einen Theil Pyrrol in zehn Theilen reinem, aus der Bisulfitverbindung dargestellten Aceton und fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich roth, erwärmt sich und kommt nach einigen Minuten zum Sieden. In diesem Augen-

blicke kühlt man rasch ab und lässt unter Luftabschluss einige Zeit stehen, wobei sich eine reichliche Menge sehr gut ausgebildeter, farbloser Krystalle abscheidet. Man giesst die Flüssigkeit ab, wäscht durch Decantation mit Alkohol und bringt die Krystalle auf ein Filter. Zur Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

Die erhaltenen Zahlen stimmen auf eine Formel $C_{14}H_{16}N_2$, welche sich aus Pyrrol und Aceton in folgender Weise ableitet:

$$2C_3H_6O + 2C_4H_5N = C_{14}H_{16}N_2 + 2H_2O + 2H.$$

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$	Gefunden	
C	79.2	79.5	79.5 pCt.
H	7.5	7.6	7.8 »
N	13.2	13.5	13.3 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 291°. Die Substanz ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol, leicht in Aether, Chloroform und Aceton löslich. Sie ist unlöslich in Kalilauge und kalter Salzsäure und färbt sich beim Kochen mit letzterer roth. In Salpetersäure löst sie sich mit blutrother Farbe auf. Bei der Destillation mit Kali entsteht eine ölige Base von Nikotingeruch.

---

456. Adolf Baeyer: Polymerisation der Propargylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. k. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 5. August.)

Setzt man Propargylsäure bei Luftabschluss der Wirkung des Sonnenlichtes aus, so scheidet die sich gelb färbende Flüssigkeit nach einigen Wochen prismatische Krystalle aus, welche über 300° schmelzen und dabei sublimiren, übrigens in Wasser schwer löslich sind. Bei der geringen Menge der erhaltenen Substanz, welche bei Anwendung von 5 g Propargylsäure noch nicht zu einer Analyse ausreichte, wäre es nicht wohl möglich gewesen, die Natur dieses Körpers mit Sicherheit festzustellen, wenn nicht der Zufall hülfreich gewesen wäre.

Die Mutterlaugen von der Darstellung der Propargylsäure aus saurem, acetylendicarbonsaurem Kali — herstammend von der Verarbeitung von 3 Kilo Aepfelsäure — waren 9 Monate dem Tageslichte, zum Theil dem directen Sonnenlichte, ausgesetzt gewesen. Bei der Extraction mit Aether resultirte ein Gemenge von Propargylsäure, Acetylendicarbonsäure und einer in Wasser schwer löslichen Säure, welche aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt wurde. Diese Säure,

deren Quantität im Ganzen 0.8 g betrug, erwies sich als identisch mit der obigen und zeigte alle Eigenschaften der Trimesinsäure: sie schmolz über 300° und sublimirte zum Theile schon vorher. Das als weisser, unlöslicher Niederschlag erhaltene Silbersalz wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	20.3	20.2	— pCt.
H	0.5	0.5	— »
O	18.0	—	— »
Ag	61.0	—	61.1 »

Der Triäthyläther, aus dem Silbersalze mit Jodäthyl dargestellt, zeigte den Schmelzpunkt 132° und alle von Fittig und Furtenbach (Ann. Chem. Pharm. 147, 301) von dem Trimesinsäureäthyläther angegebenen Eigenschaften (Schmelzpunkt 129°).

Diese Polymerisation der Propargylsäure entspricht vollständig der Bildung von Benzol aus Acetylen und der von Tribrombenzol aus Bromacetylen [1]).

$$\underset{\text{Propargylsäure}}{3HC:C.COOH} = \underset{\text{Trimesinsäure.}}{\begin{matrix} & & CH & \\ HOOC.C & & & C.COOH \\ & HC & & CH \\ & & C.COOH & \end{matrix}}$$

457. Adolf Baeyer: Ueber den Schmelzpunkt des Phloroglucins.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. k. Akadem. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 5. August.)

In der Mittheilung »Ueber die Synthese des Acetessigäthers und des Phloroglucins« habe ich angegeben [2]), dass das aus Malonsäureäther synthetisch dargestellte Phloroglucin bei 217° schmilzt, während Barth und Schreder [3]) den Schmelzpunkt 206° und Tiemann und Will [4]) 209° gefunden haben. Bei der völligen Uebereinstimmung in den sonstigen Eigenschaften schien es mir wahrscheinlich, dass die Differenz in den beobachteten Temperaturen nur durch die Art der Ausführung der Schmelzpunktbestimmung bedingt ist, was sich auch vollkommen bestätigt hat.

[1]) Ssabanejew, Diese Berichte XVIII, Ref. 374.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3458.
[3]) Diese Berichte XII, 419.
[4]) Diese Berichte XIV, 954.

Ganz reines, aus Maclurin von Hrn. Dr. Herzig dargestelltes Phloroglucin, welches ich der Güte meines Freundes Prof. Lieben verdanke, zeigte beim raschen Erhitzen den Schmelzpunkt 218°, in Uebereinstimmung mit dem synthetischen Körper, während beim langsamen Erhitzen der Schmelzpunkt auf 209° und sogar noch tiefer, bis auf 200°, fällt, wenn man die Temperatur sehr langsam steigen lässt. Wahrscheinlich ist dieser Umstand einer beginnenden Zersetzung des Phloroglucins zuzuschreiben, da dieses bekanntlich nach Piccard [1]) beim Schmelzen in anhydridartige Verbindungen übergeht.

Die Schmelzpunktbestimmungen wurden in der gewöhnlichen Weise in einem mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Rundkölbchen ausgeführt, welches durch fortwährendes, kreisförmiges Bewegen der Flamme schnell, aber so gleichmässig erhitzt wurde, dass in der Schwefelsäure keine Strömung zu bemerken war.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass das gewöhnliche Phloroglucin bei derselben Temperatur schmilzt wie das synthetische, und zwar zwischen 217 und 219°. Da nun, nach einer vergleichenden Prüfung, auch die blauviolette Färbung mit Eisenchlorid bei beiden in gleicher Weise auftritt [2]), so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass sie wirklich identisch sind.

Schliesslich mag noch bemerkt werden, dass der Entdecker des Phloroglucins, Hlasiwetz, ebenfalls den Schmelzpunkt bei etwa 220° gefunden hat [3]).

458. M. Dennstedt: Zur Nomenclatur in der Pyrrolreihe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die grosse Anzahl von Pyrrolderivaten, welche in den letzten Jahren, sei es ausgehend vom Pyrrol selbst, sei es auf synthetischem Wege, dargestellt sind, lässt es wünschenswerth erscheinen, eine einfache Nomenclatur in Anwendung zu bringen, welche gleichzeitig die vielfachen Isomerien, deren Erforschung in der nächsten Zeit wohl das hauptsächlich zu erstrebende Ziel sein wird, genügend zur Geltung bringt.

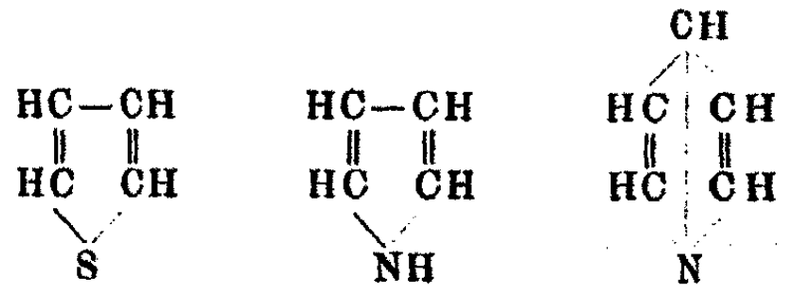
Es unterliegt kaum mehr einem Zweifel, dass dem Pyrrol mit dem Thiophen vollkommen analoge Constitution zuzuschreiben ist.

[1]) Diese Berichte VII, 891.
[2]) Diese Berichte XIX, 159.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 96, 120.

Auf der anderen Seite ist schon vor mehreren Jahren der nahe Zusammenhang zwischen der Constitution des Pyrrols und des Pyridins von Ciamician und mir mehrfach nachgewiesen worden und findet in der folgenden Abhandlung neue Bestätigung.

Die Nomenclatur der Pyrrolderivate hat sich also mit derjenigen der Thiophen- und der Pyridinreihe in Einklang zu setzen.

Vergleicht man die jetzt am meisten gebräuchlichen Formeln der drei in Betracht kommenden Verbindungen:



so sieht man, dass die bei dem Thiophen und dem Pyridin übliche Nomenclatur nicht einfach auf das Pyrrol übertragbar ist, weil an dem in den Kern eingetretenen Stickstoffatom noch ein vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist. Bezeichnet man daher der Reihe nach die vertretbaren Wasserstoffatome mit α, β, γ oder 1, 2, 3 u. s. w. und beginnt mit dem am Stickstoff hängenden Wasserstoff, so geht die Analogie mit der in der Thiophen- und Pyridinreihe eingebürgerten Nomenclatur verloren. Beginnt man dagegen mit einem dem Stickstoff zunächst stehenden Kohlenstoffatom und bezeichnet das am Stickstoff hängende demgemäss mit ε oder 5, so ist auch diese Bezeichnung wenig empfehlenswerth, weil sich im Pyridinkern ebenfalls ein fünftes nicht analog gelegenes Wasserstoffatom befindet.

Um diesen Unzuträglichkeiten aus dem Wege zu gehen, schlage ich vor, den Namen derjenigen Pyrrolderivate, in welchen der am Stickstoff hängende Wasserstoff vertreten ist, ein »N« vorauszusetzen, denjenigen, bei welchen ein anderes Wasserstoffatom vertreten ist, ein »C«. Ist in den letzteren die relative Stellung zum Stickstoff bekannt, so kann die immerhin schwerfällige Bezeichnung »C« fortbleiben, und im letzteren Falle genügt die Angabe α, β, γ oder 1, 2, 3 u. s. w. Ein Gleiches tritt ein, wenn gleichzeitig der Wasserstoff am Stickstoff ersetzt, der Name also mit der Bezeichnung »N« versehen ist.

Namen, wie »N-Methylpyrrol«, »N-Acetylpyrrol«, »C-Acetylpyrrol«, »C-Methylpyrrol«, »N-Methyl-α-Aethylpyrrol« u. s. w. sind demnach leicht verständlich.

Ich halte es von Vortheil, dass man auf diese Weise diejenigen Derivate des Pyrrols, denen von Ciamician und mir Anfangs die Bezeichnung Pseudoacetylpyrrole, dann Pyrrylketone, zuertheilt wurde,

von Neuem mit C-Acetylpyrrol, C-Diacetylpyrrol u. s. w. resp. mit α-Acetylpyrrol, α-β-Acetylpyrrol, sobald die relative Stellung zum Stickstoff erkannt sein wird, bezeichnen kann, welche Bezeichnung alsbald die Entstehung dieser Körper durch Einwirkung des Essigsäureanhydrids erkennen lässt.

459. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung des Paraldehyds auf das Pyrrol.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli von Hrn. M. Dennstedt.)

Wie wir am Schluss des vergangenen Jahres der Gesellschaft mittheilten[1]), war unsere Annahme, dass man, gemäss den bekannten Reactionen, nach welchen sich das Pyrrol in Pyridinderivate umwandeln lässt, durch Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrol das gleiche Ziel erreichen könne, vom Versuche nicht bestätigt worden.

Wir haben zunächst die Einwirkung des Paraldehyds auf das Pyrrol studirt und wollen unsere bisher gemachten Erfahrungen in Folgendem zusammenfassen.

Werden die beiden Flüssigkeiten zu ungefähr gleichen Gewichtstheilen mit einander gemischt und fügt man einige Gramm gekörnten Chlorzinks hinzu, so tritt alsbald unter Braunfärbung Erwärmung ein, die sich nach kurzer Zeit bis zum freiwilligen Aufsieden steigert; die condensirten Dämpfe lassen Wasserbildung erkennen.

Da wir, wie erwähnt, die Entstehung eines Picolins vermutheten, verfuhren wir anfangs in folgender Weise. Als die freiwillige Reaction zu erlahmen begann, kochten wir noch einige Zeit am Rückflusskühler im Oelbade, setzten Wasser hinzu und destillirten im Wasserdampfstrom; es ging neben Wasser nur unangegriffener Paraldehyd über, während eine nicht unbeträchtliche Menge braunen Harzes im Kolben zurückblieb. Nachdem der Paraldehyd entfernt war, wurde überschüssiges Aetzkali hinzugefügt und, obwohl der erwartete Pyridingeruch ausblieb, die Wasserdampfdestillation fortgesetzt. Das Harz schmolz, das Destillat zeigte aber weder alkalische Reaction, noch war in ihm ein neu entstandenes Product wahrzunehmen. Wir entleerten nunmehr den Kolbeninhalt, wuschen nach dem Erkalten das

[1]) M. Dennstedt und J. Zimmermann, Diese Berichte XVIII, 3316.

zu einer glasigen Masse erstarrte Harz mit Wasser und unterwarfen es nach dem Trocknen der Destillation, die wir bis zur Verkohlung der ganzen Masse fortsetzten, wobei das Thermometer über 200° stieg. Das übergegangene, stark nach Pyrrol riechende Oel wurde fractionirt; es enthielt beträchtliche Mengen unangegriffenen Pyrrols, ca. die Hälfte, dann stieg das Thermometer schnell, blieb einige Zeit zwischen 160° bis 170° constant und stieg zuletzt bis gegen 190°, wobei aber ein sehr dunkel gefärbtes Oel überging.

Der zwischen 160 und 170° übergegangene Theil hatte einen sehr Pyrrol ähnlichen Geruch, der stark an die im Thieröl enthaltenen höheren Pyrrole erinnerte.

Aus dem geschilderten Versuch schlossen wir, einmal, dass sich bei der Reaction ein höheres Pyrrol gebildet habe, und ferner, dass dieses sowohl, wie auch das Pyrrol selbst, mit dem Chlorzink eine durch siedendes Wasser oder Alkali nicht, wohl aber durch Destillation zerlegbare Doppelverbindung eingehe.

Um zunächst die letztere Annahme zu prüfen, wurden 10 g reinen Pyrrols mit ca. 60 g Toluol verdünnt und mit einigen Gramm gekörnten Chlorzinks gekocht, es trat in gleicher Weise schon nach kurzer Zeit Harzbildung ein; das gebildete Harz wurde, nachdem nach dem Erkalten das Toluol abgesotten und die zurückgebliebene Masse mit Aether gewaschen war, der Destillation unterworfen. Wir konnten auf diese Weise in der That einen grossen Theil des angewandten Pyrrols, allerdings durch harzige Zersetzungsproducte etwas verunreinigt, zurückgewinnen.

Der Gedanke lag nahe, diese Reaction für die Gewinnung der Pyrrole aus dem Thieröl in Anwendung zu bringen.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden ca. 50 g gereinigten Thieröles, d. h. von Basen und Säurenitrilen befreiten Thieröles, in der angegebenen Weise mit Chlorzink behandelt. Das schliesslich in nicht sehr beträchtlicher Menge gewonnene Oel zeigte allerdings die charakteristischen Eigenschaften der Pyrrole, ist aber durch harzige Zersetzungsproducte verunreinigt, so dass diese Gewinnungsart mit der von Ciamician und dem Einen von uns[1]) angegebenen Methode weder in qualitativer noch in quantitativer Hinsicht einen Vergleich aushalten kann. — Wir kehrten nunmehr zu unserem ersten Versuche zurück, den wir in folgender Weise abänderten. Zu einem Gemisch von 50 g Pyrrol und 50 g Paraldehyd werden ca. 12 g gekörntes Chlorzink gefügt; nach Beendigung der freiwilligen Reaction wird noch einige Zeit am Rückflusskühler im Metallbade gekocht, die noch heisse Flüssigkeit in eine tubulirte Retorte gegossen und direct der fractio-

[1]) Ciamician und Dennstedt, Diese Berichte XIX, 173.

nirten Destillation unterworfen. Das Thermometer steigt anfangs bis etwas über 100°, wobei Wasser und Paraldehyd übergeht. Das Wasser zeigt stark saure Reaction. Das Thermometer bleibt dann einige Zeit bei 124° (Paraldehyd) und 133° (Pyrrol) constant, steigt dann allmählich bis gegen 200°; in der Retorte bleibt eine ziemliche Menge einer glänzenden, porösen Kohle zurück. Das gewonnene Oel wird nun sorgfältig fractionirt. die zwischen 135 und 160° übergehenden Antheile vermindern sich sehr schnell und nach fünf- bis sechsmaliger Wiederholuug hat man nur noch Pyrrol, über die Hälfte der angewandten Menge, eine grössere zwischen 160—170° und eine kleinere zwischen 175—185° siedende Fraction isolirt.

Aus 100 g Pyrrol werden ca. 50—60 g unverändert zurückgewonnen, von der Fraction 160—170° ca. 8 g und von der letzten Fraction nur wenig mehr als 2 g.

Die in den beiden letzten Fractionen enthaltenen Oele sind wahre Pyrrole mit unveränderter Imidgruppe, sie geben sowohl beim Kochen mit Kalium als mit Aetzkali Kaliumverbindungen, unterscheiden sich aber wesentlich in ihrem Verhalten gegen concentrirte Salzsäure.

Das höher siedende Oel löst sich in concentrirter Salzsäure beim Erwärmen unter Braunfärbung auf, wird aber durch Zusatz von Alkali, wie es scheint, unverändert wieder ausgefällt. Das Verhalten der niedriger siedenden Fraction gegen concentrirte Salzsäure werden wir weiter unten näher beschreiben.

Die weitere Untersuchung des höher siedenden Oeles behalten wir uns vor, vielleicht ist Condensation zwischen 2 Mol. Pyrrol und 1 Mol. Aldehyd in analoger Weise eingetreten, wie sie von Arnold Peter[1]) zwischen dem Thiophen und dem Chloral beobachtet worden ist.

Der zwischen 160 und 170° übergehende Antheil wurde in wasserfreiem Toluol gelöst und mit überschüssigem Aetzkali einige Stunden gekocht. Schon nach kurzer Zeit bemerkt man auf dem geschmolzenen Aetzkali eine durchsichtige Schicht, die sich allmählich vermehrt. Diese Kaliumverbindung unterscheidet sich von denjenigen der höheren Pyrrole aus dem Thieröl, die stets dunkelbraun bis schwarz gefärbt sind, durch eine schöne goldgelbe Färbung. Sobald keine Zunahme der Kaliumverbindung mehr zu beobachten ist, wird das Sieden unterbrochen, nach dem Erkalten das Toluol von dem erstarrten Kali und der erstarrten Kaliumverbindung abgegossen, der Kolbeninhalt mehrere Male mit Eitel-Aether gewaschen, durch Wasserzusatz zersetzt und das abgeschiedene Oel mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether mit Kali getrocknet, im

[1]) Diese Berichte XVII. 1341.

Wasserbade abgesotten und der Rückstand fractionirt. Der grösste Theil siedet nunmehr zwischen 163—165°, ein Siedepunkt, der durch Wiederholen der geschilderten Manipulation nicht mehr geändert wird. Das frisch destillirte Oel ist vollkommen farblos, von pyrrolartigem, namentlich an die höheren Pyrrole erinnerndem, aber etwas beissendem Geruch. Der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, färbt sich das Oel bald braun bis schwarz. Mit Quecksilberchlorid giebt es einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich in concentrirter Salpetersäure auflöst. Die Analysen führten zu der Formel C_6H_9N.

	Theorie	Versuch I.	II.	III.	IV.	
C	75.79	67.07	75.70	—	—	pCt.
H	9.47	9.96	9.72	—	—	»
N	14.74	—	—	14.41	14.80	»

Die Substanz ist demnach C-Aethylpyrrol[1]) oder C-Dimethylpyrrol und offenbar entstanden nach der Gleichung:

$$C_4H_5N + 2C_2H_4O = C_6H_9N + C_2H_4O_2$$

Essigsäure.

Nach dieser Reaction ist es also zum ersten Male gelungen, direct an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff des Pyrrols durch ein Alkoholradical zu ersetzen.

Schon vor einigen Jahren ist von H. Weidel und G. Ciamician[2]) aus dem Thieröl ein Pyrrol der Zusammensetzung C_6H_9N isolirt und vorläufig mit dem Namen Dimethylpyrrol belegt worden. Später wurde dasselbe von L. Knorr[3]) als $\alpha\delta$-Dimethylpyrrol erkannt. Obwohl dieses C-Dimethylpyrrol mit unserem synthetisch erhaltenen den gleichen Siedepunkt zeigt (165°), sind die beiden Verbindungen, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, nicht identisch.

Da es uns wahrscheinlich erscheint, dass bei der Umwandlung zweier Aldehydmoleküle in 1 Molekül Essigsäure und die Gruppe $CH_3—CH=$ die beiden Kohlenstoffatome sich nicht trennen, so wollen wir das synthetisch erhaltene Pyrrol vorläufig mit dem Namen C-Aethylpyrrol belegen, behalten uns aber vor, den Beweis für diese Annahme durch die Oxydation beizubringen.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf C-Aethylpyrrol.

Nach der schon mehrfach beschriebenen Methode wurden 20 g C-Aethylpyrrol mit 120 g Essigsäureanhydrid und 24 g frisch geschmolzenem Natriumacetat 6—8 Stunden am Rückflusskühler gekocht,

[1]) In Betreff der Nomenclatur siehe vorhergehende Mittheilung.
[2]) Diese Berichte XIII, 78. [3]) Diese Berichte XVIII, 1565.

nach dieser Zeit das überschüssige Essigsäureanhydrid im luftverdünnten Raum abgesotten und der Kolbenrückstand mit Wasserdämpfen destillirt. Es geht ein schweres Oel über mit einem Geruch, der dem des N-Acetylpyrrols zum Verwechseln ähnlich ist. Sobald nur noch geringe Mengen des Oels überdestilliren, wird die Operation unterbrochen, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem Wasser und Essigsäure übergegangen sind, steigt das Thermometer schnell bis über 200°, die Hauptmenge geht über bei 210—230°. Ist die Temperatur über 245° gestiegen, so wird die Flamme entfernt, der schwarze Kolbeninhalt auf C-Acetyläthylpyrrol, das ebenfalls etwas mit Wasserdämpfen flüchtig ist, weiter verarbeitet.

N-Acetyläthylpyrrol. Obwohl es uns nicht gelang, selbst durch sorgfältiges Fractioniren aus dem bei 220—230° siedenden Theil ein Oel von constantem Siedepunkt zu gewinnen, haben wir doch das mehrfach destillirte Product der Analyse unterworfen, deren Zahlen mit der Zusammensetzung

$$C_4H_3(C_2H_5)N(C_2H_3O)$$

gut übereinstimmen.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C	70.07	70.12	—	pCt.
H	8.03	8.47	—	»
N	10.21	—	10.61	»

Die Substanz ist frisch destillirt vollkommen farblos, färbt sich am Licht und an der Luft sehr schnell braun und verharzt. Durch Kochen mit Alkali wird die Acetylgruppe abgespalten und C-Aethylpyrrol regenerirt.

C-Acetyl-C-Aethylpyrrol. Der Kolbeninhalt, aus welchem die N-Acetylverbindung abgetrieben war, wurde mit viel Wasser versetzt, mit Thierkohle gekocht und abfiltrirt. Beim Erkalten trübte sich das Filtrat, doch erst nachdem man von Neuem mit Aether ausgeschüttelt und das rückständige Oel von Neuem unter Zuhülfenahme von Thierkohle in siedendem Wasser löste und das Filtrat wiederum mit Aether ausschüttelte, erstarrte das so gewonnene Oel nach 24stündigem Stehen zu einer blättrigen Krystallmasse. Man kann dieselbe durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol reinigen. Da dieselbe hierbei aber sehr schwer und meist ölig ausfällt, ist es vortheilhafter, das Rohproduct durch Auftragen auf eine Thonplatte von anhaftendem Oel zu befreien und dann der Destillation zu unterwerfen. Man erhält so eine schöne, vollkommen farblose Krystallmasse, die bei 47° schmilzt und bei 249—250° siedet. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung: $C_4H_2(C_2H_5)(C_2H_3O)NH$.

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C	70.07	70.40	69.92 pCt.
H	8.03	8.41	8.36 »

Die Verbindung ist durch kochendes Alkali nicht zerlegbar. Löst man sie in sehr verdünntem Alkohol auf und fügt in berechneter Menge Silbernitrat hinzu, so entsteht zunächst nur eine geringe Trübung, auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Die Verbindung $C_4H_2(C_2H_5)(C_2H_3O)NAg$ verlangt 44.25 pCt. Silber, gefunden wurde 44,35 pCt. Silber.

Ebenso wie C-Acetylpyrrol selbst, giebt auch das C-Acetyläthylpyrrol leicht ein Condensationsproduct mit dem Benzaldehyd.

Kocht man C-Acetyläthylpyrrol ca. ¼ Stunde mit der ungefähr gleichen Menge Benzaldehyd und verdünntem Alkali am Rückflusskühler, so erhält man nach dem Erkalten eine krystallinische, gelb gefärbte Masse, die nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so lange, gelb gefärbte Krystallnadeln der Verbindung

$$(C_4H_2(C_2H_5)NH)CO\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5,$$

die den constanten Schmelzpunkt 149—150° zeigen.

Löst man die Substanz in Alkohol auf, fügt in berechneter Menge Silbernitrat, ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzu, filtrirt von einer geringen Menge entstandener Unreinigkeit ab, setzt dann einige Tropfen alkoholischen Ammoniaks hinzu und giesst in Wasser, so erhält man die Silberverbindung in Gestalt eines voluminösen, gelben Niederschlags. Derselbe muss, um von mitgerissenem C-Aethylcinnamylpyrrol befreit zu werden, nach dem Trocknen einige Male mit Aether ausgezogen werden. Die Verbindung $(C_4H_2(C_2H_5)NAg)CO\,.\,CH:CH\,.\,C_6H_5$ verlangt 32.83 pCt. Ag, gefunden 32.62 pCt.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf C-Dimethylpyrrol.

Schon im Jahre 1880 ist von **Weidel** und **Ciamician** [1]) das C-Dimethylpyrrol der Einwirkung des Essigsäureanhydrids unterworfen worden. Da zu jener Zeit das merkwürdige Verhalten des Pyrrols selbst gegen Essigsäureanhydrid noch nicht bekannt war, so war es denkbar, dass eine etwa entstandene C-Acetylverbindung übersehen wurde und dies um so mehr als die Genannten nur mit geringen Mengen gearbeitet hatten. Wir haben deshalb den Versuch wiederholt und in genau derselben Weise verfahren, wie oben für das C-Aethylpyrrol angegeben ist. Wir wollen gleich hier bemerken, dass sich in

[1]) Diese Berichte XIII, 78.

der That eine C-Acetylverbindung bildet, dass sich aber alles vereinigt, die Gewinnung dieser Substanz in reinem Zustande zu erschweren.

Die Reaction verläuft in analoger Weise, wie oben angegeben. Nachdem das überschüssige Essigsäureanhydrid im luftverdünnten Raum abgesotten war, wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, wobei sich aber nur sehr allmählich in der Vorlage ein schweres Oel mit dem charakteristischen Geruch der N-Acetylverbindungen ansammelte. Da das gebildete N-Acetyldimethylpyrrol nur schwer mit Wasserdämpfen flüchtig ist, unterbrachen wir nach einiger Zeit die Destillation, fügten zum Kolbeninhalt einen Ueberschuss von Wasser, kochten einige Zeit mit Thierkohle und filtrirten. Das Filtrat trübte sich beim Erkalten und schied ein schweres Oel aus, das jedoch überwiegend aus der N-Acetylverbindung bestand. Wir zogen mit Aether aus und unterwarfen den Extract der Destillation. Von einem auch nur annähernd constanten Siedepunkt des Products ist keine Rede, die Hauptmenge geht bei 260—280° über. Ganz ebenso verhält sich das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel. Dass man es hier hauptsächlich mit der N-Acetylverbindung zu thun hat, ist schon von Weidel und Ciamician nachgewiesen worden, wir sind ebensowenig wie jene in der Lage, einen bestimmten Siedepunkt anzugeben.

Als das Thermometer bis 280° gestiegen war, befand sich im Siedekolben nur noch eine geringe Menge einer schwarzen, harzigen Materie, die wir nunmehr in heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle lösten und filtrirten.

Das Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt, es hinterbleibt eine geringe Menge eines dickflüssigen Oeles, das selbst nach längerem Stehen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Es wurde deshalb von Neuem mit Thierkohle in Wasser gekocht u. s. w. und das restirende Oel sich selbst überlassen. Nach wochenlangem Stehen konnte man in der stark verharzten Masse deutlich Krystallnadeln unterscheiden. Wir wiederholten deshalb die angegebene Operation noch einmal, und erstarrte das gewonnene Oel nach 24stündigem Stehen zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse, die aber noch stark mit Oel durchsetzt war. Um sie von diesem Oel zu befreien, wurde die Substanz auf eine poröse Thonplatte gestrichen; die Masse wurde nach einiger Zeit farblos und zeigte den unscharfen Schmelzpunkt 83—85°. Obgleich sie sich in den meisten Lösungsmitteln auflöst, ist es uns nicht gelungen, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, da sie sich nur schwierig und schlecht krystallisirend abscheidet. Wir haben die Acetylirung noch einmal mit 20 g C-Dimethylpyrrol unternommen und gleich in der Weise verfahren, dass wir das gewonnene Oel mehrfach destillirten und die jedesmal im Siedekolben zurückbleibende, geringe Menge schwarzer Materie durch Lösen

in Wasser unter Zusatz von Thierkohle in angegebener Weise zu reinigen suchten. Die Ausbeute ist so gering, die Reinigung so schwierig, dass wir vorläufig nicht die genügende Menge analysenreiner Substanz erzielten.

Wir versuchten deshalb die Silberverbindung herzustellen und durch deren Untersuchung die Constitution und Zusammensetzung eines C-Dimethyl-C-Acetylpyrrols zu bethätigen. Löst man die Verbindung in sehr verdünntem Alkohol und setzt in berechneter Menge Silbernitrat hinzu, so entsteht nur geringe Trübung, durch einige Tropfen Ammoniak wird ein unbedeutender Niederschlag erzeugt, der sich sehr schnell zu bräunen beginnt. Nach kurzer Zeit ist die ganze Flüssigkeit durch reducirtes Silber vollkommen geschwärzt. Das N-Acetyldimethylpyrrol in gleicher Weise behandelt reducirt Silberlösung nicht.

Was die Gewinnung und Reindarstellung der C-Acetylverbindung in diesem Falle so schwer gelingen lässt, erklärt sich dadurch, dass die N-Acetylverbindung ebenfalls schwer mit Wasserdämpfen übergeht und namentlich in heissem Wasser nicht unbeträchtlich löslich ist, ferner liegen wahrscheinlich die Siedepunkte der beiden Verbindungen so nahe bei einander, dass sie sich durch Fractioniren nur schwierig trennen lassen.

Trotz der Unvollständigkeit der geschilderten Versuche nehmen wir keinen Anstand, die bei 83—85° schmelzende Verbindung als C-Acetyl-C-Dimethylpyrrol anzusprechen und behalten uns vor, auf diesen Körper noch einmal zurückzukommen. Jedenfalls glauben wir mit Sicherheit schon durch diesen Versuch den Nachweis geliefert zu haben, dass unser synthetisches Pyrrol, C_6H_9N, von dem Siedepunkt 163—165° nicht identisch ist mit dem von Weidel und Ciamician beschriebenen Dimethylpyrrol von demselben Siedepunkt.

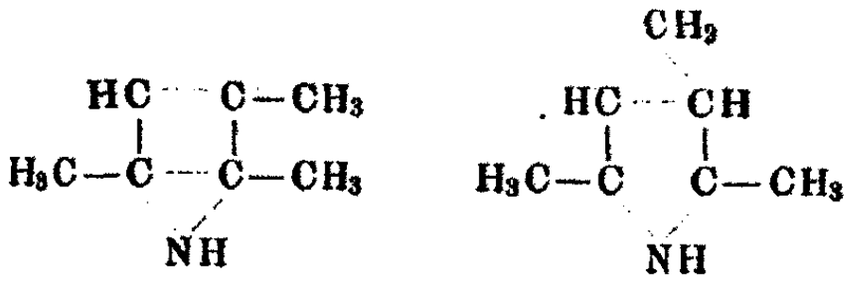
Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf C-Aethylpyrrol.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des C-Aethylpyrrols gegen concentrirte Salzsäure. Erwärmt man auf einem Uhrglase einige Tropfen des Oels mit concentrirter Salzsäure, so löst sich dasselbe unter Braunfärbung vollkommen klar auf, ohne dass Verharzung eintritt. Lässt man die Lösung erkalten, so scheiden sich am Rande deutlich Krystallnadeln ab, und setzt man einen Ueberschuss von Alkali hinzu, so nimmt man namentlich beim Erwärmen den charakteristischen Geruch der Pyridinbasen wahr.

Ein ähnliches Verhalten ist im Jahre 1881 von Ciamician und dem Einen von uns[1]) bei den aus dem Thieröl isolirten Pyrrolen der

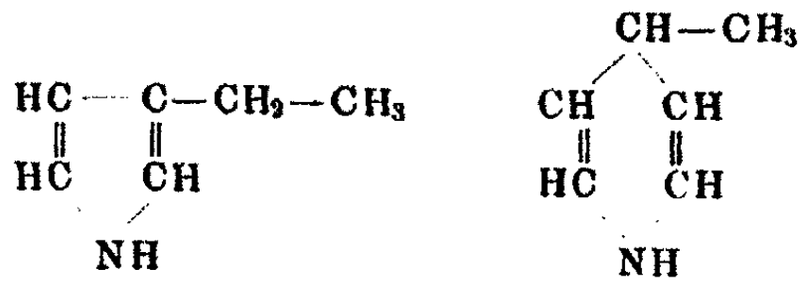
[1]) Ciamician und Dennstedt, Diese Berichte XIV, 1341.

Zusammensetzung $C_7H_{11}N$ beobachtet und durch die Annahme erklärt worden, dass durch den Einfluss der concentrirten Salzsäure eine Umlagerung im Sinne folgender Formeln stattfindet:



Eine Platinbestimmung im Platindoppelsalz der neuen Base bestätigte die Annahme der Bildung eines Dihydrolutidins[1]).

Hiernach ist anzunehmen, dass durch den Einfluss der concentrirten Salzsäure aus dem synthetischen C-Aethylpyrrol ein Dihydropicolin gebildet wird, ein Vorgang, der in folgenden Formeln, wenn wir die uns wahrscheinlicher dünkende Bayer'sche Constitutionsformel des Pyrrols[2]) als Grundlage annehmen, graphischen Ausdruck findet:



Eine derartige Umlagerung setzt voraus, dass sich die Aethylgruppe im Pyrrolkern in der β-Stellung befindet und könnte nach unserer Ansicht wohl zur Entscheidung von Constitutionsfragen in der Pyrrolreihe Verwerthung finden. Wir kommen auf diese Frage, deren Lösung wir durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf die beiden isomeren C-Methylpyrrole näher zu kommen hofften, weiter unten zurück.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf das C-Aethylpyrrol verfuhren wir in folgender Weise:

3 g C-Aethylpyrrol wurden ungefähr mit dem fünffachen Volumen starker Salzsäure im geschlossenen Rohr 2 Stunden auf 120—140° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich kein Druck, der Inhalt bestand aus einer braunschwarzen, etwas verharzten Masse. Sie wurde in einen Kolben entleert und unter Abkühlung, mit einem

---

[1]) In der angeführten Abhandlung ist die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes durch einen Druckfehler zu $(C_7H_{11}N\,.\,HCl\,PtCl_4)$ anstatt $(C_7H_{11}N\,.\,HCl)_2\,PtCl_4$ angegeben worden. M. Donnstedt.

[2]) Siehe Diese Berichte XVIII, 3318.

starken Ueberschuss von Aetzkali versetzt, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es entweicht viel Ammoniak, daneben ist aber ein starker Geruch nach Pyridin wahrnehmbar. Sobald das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt, wird die Destillation unterbrochen, mit Salzsäure stark angesäuert und zur Trockene gedampft. Beim Eindampfen tritt Dunkelfärbung ein, man löst den krystallinischen Rückstand von Neuem in Wasser und wiederholt nach dem Alkalischmachen die Wasserdampfdestillation. Beim zweiten Eindampfen des angesäuerten Destillats tritt nur noch geringe Trübung ein.

Man bringt die Lösung auf ein kleines Volumen, filtrirt von abgeschiedenen braunen Flocken ab, macht in einem kleinen Scheidetrichter mit festem Aetzkali stark alkalisch, wobei grosse Mengen von Ammoniak entweichen und schüttelt mit Aether aus. Beim vorsichtigen Abdieden des Aethers bleibt eine geringe Menge eines basischen, stark nach Pyridin riechenden Oels, dessen Menge allerdings nicht zur Bestimmung des Siedepunktes ausreichte. Es wurde mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure begannen sich rothe Nadeln eines Platinsalzes, das in Wasser sehr leicht löslich ist, abzuscheiden. Wir setzten deshalb zur Lösung starken Alkohol und einen Ueberschuss von Aether, sofort fällt ein hellgelb gefärbtes, krystallinisches Salz aus, das abfiltrirt, bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen wurde.

Ein Platinsalz der Zusammensetzung

$$(C_6H_9N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$$

erfordert 32.82 pCt. Platin, gefunden wurde 32.50 pCt. Platin.

Einwirkung concentrirter Salzsäure auf C-Dimethylpyrrol.

Schon von Weidel und Ciamician wird in der oben angezogenen Abhandlung angegeben, dass das Dimethylpyrrol nur schwer von Säuren angegriffen wird und dabei braunroth gefärbte, weiche Massen bildet. Wir können diese Angabe nur bestätigen.

Mit kalter Salzsäure bleibt das Dimethylpyrrol unverändert, beim Erwärmen löst es sich darin unter geringer Verharzung auf. Wenn man auf einem Uhrglase einen Tropfen des Oels unter Erwärmen in concentrirter Salzsäure löst und dann erkalten lässt, so scheiden sich am Rande deutliche Krystalle aus. Wird die salzsaure Lösung mit überschüssigem Alkali versetzt, so fällt ein schwarzes Oel aus, das beim Erkalten zu einer weichen Harzmasse erstarrt. Selbst beim Erhitzen ist der Geruch nach Pyridinbasen nur sehr schwach wahrzunehmen, ebenso nach Ammoniak. Trotzdem wird rothes Lackmuspapier von den Dämpfen stark geblaut. Wir halten es für nöthig, dieses Verhalten des C-Dimethylpyrrols näher zu studiren.

Einwirkung der concentrirten Salzsäure auf die isomeren C-Methylpyrrole.

Die oben geschilderte Umlagerung homologer Pyrrole in Pyridinderivate setzt, wie erwähnt, voraus, dass der β-Wasserstoff durch eine Alkylgruppe vertreten ist. Der Gedanke lag nahe, diese Annahme an den beiden bekannten C-Methylpyrrolen durch Einwirkung concentrirter Salzsäure zu prüfen.

Ein Pyrrol von der Zusammensetzung C_5H_7N wurde zuerst von Weidel und Ciamician[1]) aus der höher siedenden Fraction des Thieröls isolirt und als Homopyrrol mit dem Siedepunkt 145.5° bezeichnet. Kurze Zeit darauf gelang es Ciamician[2]), durch Zersetzung der beiden Carbopyrrolsäuren nachzuweisen, dass in der zwischen 140—150° siedenden Fraction des Thieröls zwei isomere Methylpyrrole enthalten seien, die er mit α-Homopyrrol, Sdp. 147—148° und β-Homopyrrol, Sdp. 142—143°, gemäss der α- und β-Homocarbopyrrolsäure, aus welchen sie entstehen, benannte. Wenn man sich der von Ciamician und Dennstedt[3]) angegebenen Methode zur Darstellung der Pyrrole aus dem Thieröl bedient, so macht man alsbald die Beobachtung, dass die höher siedenden sich nicht mit dem Kali verbinden, so lange noch niedriger siedende Pyrrole in der Flüssigkeit vorhanden sind[4]).

Um deshalb die beiden isomeren C-Methylpyrrole aus der zwischen 140—150° siedenden Fraction des entsprechend gereinigten Thieröls zu gewinnen, haben wir die letztere immer nur mit sehr geringen Mengen Aetzkali am Rückflusskühler gekocht; sobald sich eine gewisse Menge der Kaliumverbindung abgeschieden, haben wir erkalten gelassen, das unangegriffene Oel abgegossen, die dunkel gefärbte Kaliumverbindung mit Eiteläther gewaschen und durch Wasser zersetzt. Die ersten Fractionen enthielten noch Pyrrol, der Siedepunkt der nächsten Fraction lag bei 142—143°, der der letzten bei 147—148°. Obwohl wir der Meinung waren, dass wir, um vollständig reine Producte zu erhalten, diese Operation hätten noch einmal wiederholen müssen, haben wir von dieser Wiederholung Abstand genommen, weil wir augenblicklich nicht über genügende Mengen der entsprechenden Thierölfraction verfügten. Die beiden Fractionen wurden in derselben Weise, wie oben, der Einwirkung der concentrirten Salzsäure ausgesetzt und aus beiden stark nach Pyridin riechendes Oel erhalten; aus der höher siedenden Fraction jedoch in beträchtlich höherem

---

[1]) Diese Berichte XIII, 77.
[2]) Diese Berichte XIV, 1057.
[3]) Diese Berichte XIX, 173.
[4]) S. auch Ciamician und Silber, Diese Berichte XIX, 1408.

Maasse. Aus den gewonnenen Basen wurden, wie oben geschildert, ebenfalls die Platinsalze dargestellt und analysirt. Das Platinsalz eines »Dihydropyridins« von der Zusammensetzung $(C_5H_7N.HCl)_2PtCl_4$ verlangt 34.32 pCt. Platin. Es wurden gefunden in dem aus der niedern Fraction dargestellten Salz 34.50 pCt. Platin, in dem der höheren 34.35 pCt. Platin.

Wir wollen es vorläufig unentschieden lassen, ob in der niederen Fraction doch noch gewisse Mengen der höheren enthalten waren, oder ob durch den Einfluss der concentrirten Salzsäure vielleicht eine Umlagerung stattgefunden hat. Demgemäss wollen wir uns auch jeder theoretischen Schlussfolgerung enthalten, bis wir die besprochenen Versuche mit grösseren Mengen unzweifelhaft reinen Materials wiederholt haben.

Zum Schluss wollen wir noch erwähnen, dass sich bei der Darstellung der verschiedenen höheren Pyrrole aus dem von uns verwandten Thieröle eine nicht unbeträchtliche Menge vom ungefähren Siedepunkt 155° ansammelte. Wir behalten uns eine Untersuchung dieser Fraction, in welcher wir ein noch unbekanntes homologes Pyrrol vermuthen, vor.

Endlich sei noch einmal wiederholt, dass ausser Aldehyden auch Ketone sich mit dem Pyrrol durch gekörntes Chlorzink condensiren lassen; in ähnlicher Weise wirkt auch der Acetessigäther ein. Mit der letzteren Reaction, bei welcher wir ähnliche Condensationsproducte, wie sie von Pechmann und C. Duisberg[1]) durch Condensation von Phenolen mit Acetessigäther gewonnen haben, erwarten, sind wir augenblicklich beschäftigt.

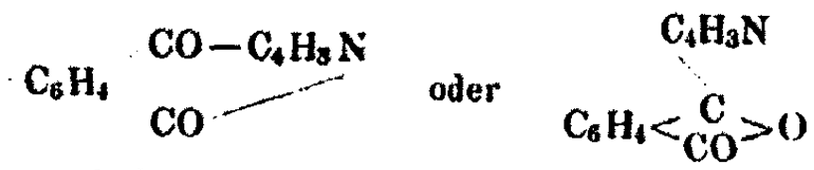
---

460. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf die C-Methylpyrrole.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

Von Ciamician und Dennstedt[2]) ist bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Pyrrol ein Körper erhalten worden, welchem sie die Formel:

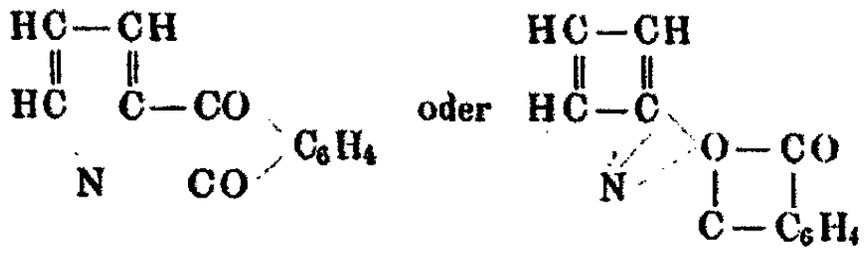


zuertheilten und den sie demgemäss mit dem Namen Pyrroylbenzoë-

[1]) Diese Berichte XVI, 2119. [2]) Diese Berichte XVII, 2957.

säureanhydrid resp. Pyrrolenphtalid belegten, jedoch die zweite Formel als die wahrscheinlichere annahmen.

Wenn man die in der Benzolreihe geltenden Anschauungen auf das Pyrrol und seine Derivate überträgt, und es lässt sich vorläufig dagegen kaum ein Einwand erheben, so kann eine derartige Condensation zwischen dem Pyrrol und dem Phtalsäureanhydrid, gleichgültig, welche der beiden obigen Formeln man als richtig anerkennen will, nur zwischen dem Stickstoff und einem benachbarten Kohlenstoffatom eintreten, was deutlicher hervortritt, wenn man die beiden Formeln in folgender Weise schreibt:



Es wird demnach die Reaction zwischen dem Phtalsäureanhydrid und einem Pyrrolderivat nur dann eintreten können, wenn in dem letzteren noch ein Wasserstoffatom der α- resp. δ-Stellung vertretbar vorhanden ist.

In diesem Sinne, glauben wir, lässt sich die Reaction zur weiteren Klarlegung von Constitutionsfragen in der Pyrrolreihe nutzbar machen.

Ehe wir jedoch die Reaction, wie unsere Absicht ist, auf das synthetische C-Aethylpyrrol[1]) und das C-Dimethylpyrrol aus dem Thieröl anwandten, schien es uns nöthig, dieselbe zunächst gegenüber den beiden isomeren C-Methylpyrrolen zu prüfen. Besitzt das Pyrrol eine symmetrische Constitution, d. h. ist der α- und δ-Kohlenstoff gleichwerthig, so müssen sich aus beiden C-Methylpyrrolen, denn mag die Methylgruppe sitzen, wo sie will, stets bleibt ein Wasserstoff der Orthostellung zum Stickstoff frei, durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid zwei verschiedene Phtalide gewinnen lassen. Diese Annahme ist durch den Versuch bestätigt worden. Wir verwandten zu unseren Versuchen die C-Methylpyrrole, wie sie aus dem Thieröl in der in der vorhergehenden Mittheilung geschilderten Weise gewonnen werden. Das niedriger siedende Methylpyrrol konnte nach dieser Darstellung noch geringe Mengen des höher siedenden enthalten, das höher siedende glauben wir als vollkommen rein ansprechen zu können.

Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das bei 142—143° siedende C-Methylpyrrol.

Erhitzt man 5 g C-Methylpyrrol, gelöst in dem dreifachen Volumen Eisessig, mit ungefähr 10 g Phtalsäureanhydrid während 5 Stunden

[1]) Siehe die vorige Mittheilung.

im geschlossenen Rohr auf ca. 200°, so wird der Inhalt nach dieser Zeit aus einer halbfesten, schwarzen Masse gebildet, die sich mit Hülfe von heissem Alkohol leicht in eine Schale bringen lässt. Man verdampft zunächst auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockene, um die zugesetzte Essigsäure zu entfernen, und krystallisirt dann den stark verkohlten Rückstand mehrfach aus nicht zu wenig siedendem Alkohol um. Schon nach einigen Krystallisationen scheiden sich aus dem stets etwas eingedampften Filtrate rothgelb gefärbte, lange Nadeln aus, die aber ihre schöne rothbraune Farbe, die für den aus dem Pyrrol selbst gewonnenen Körper charakteristisch ist, bei öfterem Umkrystallisiren in ein schmutziges Bismarckbraun verwandeln. Um den Körper vollkommen rein zu erhalten, ist es vorzuziehen, denselben einige Male zu sublimiren; man erhält ihn dann in der Form schön citronengelb gefärbter, gefiederter Krystallnadeln, die bei 205° erweichen und bei 215° zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen sind. Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol und ziemlich leicht löslich in Eisessig und Aether.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung: $C_{13}H_9NO_3$.

	Berechnet	Gefunden
C	73.93	74.21 pCt.
H	4.26	4.27 »

Der Körper zeigt das Verhalten eines Säureanhydrids; er löst sich beim Erwärmen in verdünnter Kalilauge auf, und nach dem Ansäuern lässt sich aus dieser Lösung die freie Säure mit Aether ausschütteln. Beim Verdampfen des letzteren bleibt die Säure in Gestalt eines braungefärbten Oeles zurück, das beim ruhigen Stehen schon nach kurzer Zeit Krystallisationscentren erkennen lässt, die sich nach 24 Stunden über die ganze Masse verbreiten. Oft bilden sich hierbei in geringer Menge schön ausgebildete, glasglänzende, vollkommen farblose Krystalle. Man kann die Säure unzersetzt aus siedendem Wasser umkrystallisiren, besser ist es, sie durch mehrfaches Lösen in warmem Aether, Schütteln der Lösung mit Thierkohle und ruhiges Stehenlassen der filtrirten Flüssigkeit zu reinigen.

Man erhält sie dann gut krystallisirt und vollkommen farblos. Bei 150° beginnt sich die Substanz zu bräunen und schmilzt bei 159° zu einer schwarzen Flüssigkeit, die wenig höher erhitzt sich vollkommen zersetzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{13}H_{11}NO_3$		Gefunden
C	68.12	67.78 pCt.
H	4.80	5.13 »

Die Säure geht leicht in ihr Anhydrid über, sowohl durch Erhitzen, wobei allerdings gleichzeitig starke Zersetzung eintritt, als auch

leichter, wenn man sie in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak kocht.

Silbersalz ($C_{13}H_{10}NO_3Ag$). Dasselbe wird in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers erhalten, wenn man zu einer Lösung der Säure in verdünntem Alkohol Silbernitratlösung und einige Tropfen Ammoniak hinzufügt. In überschüssigem Ammoniak ist das Salz auflöslich.

	Berechnet	Gefunden
Ag	32.14	32.23 pCt.

Einwirkung des Phtalsäureanhydrids auf das bei 147—148° siedende C-Methylpyrrol.

Wir verfuhren genau in derselben Weise, wie oben geschildert. Der Röhreninhalt stellt nach dem Erhitzen, selbst wenn man die Temperatur auf 240° getrieben hat, eine noch flüssige, schwarzgefärbte Masse dar. Dieselbe wurde mit heissem Alkohol aufgenommen und auf dem Wasserbade zur Trockene gedampft. Selbst durch wiederholtes Umkrystallisiren des schwarzen Rückstandes ist es uns nicht gelungen, eine vollkommene Reinigung zu erzielen, stets erhielten wir stark braun gefärbte Krystallkrusten. Erst durch mehrfaches Umsublimiren erhielten wir den Körper in gelben, den erst beschriebenen ähnlichen Krystallnadeln, die bei 151° erweichen und bei 157° zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit schmelzen. Die Ausbeuten sind sehr schlecht; aus 20 g C-Methylpyrrol erhielten wir ca. 1 g reiner Substanz, von dem zuerst beschriebenen Körper ca. 5 g. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{13}H_9NO_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	73.93	73.77 pCt.
H	4.26	4.73 »

Auch dieser Körper zeigt, wie der zuerst beschriebene, das Verhalten eines Säureanhydrids; er löst sich in warmer, verdünnter Kalilauge auf, und nach dem Ansäuern lässt sich aus der Lösung mittels Aether die freie Säure ausschütteln. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die neue Säure als braunroth gefärbtes Oel zurück, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer röthlich gefärbten, körnig-krystallinischen Masse erstarrt. Durch Waschen mit kaltem Alkohol, der allerdings einen nicht unbeträchtlichen Theil der Säure auflöst, erhält man farblose Krystalle, welche bei 170—172° zu einer dunkelroth bis schwarz gefärbten Flüssigkeit schmelzen und um einige Grade höher erhitzt sich zersetzen. Das Silbersalz wird als weisses Krystallpulver erhalten, wenn man zu einer Lösung der Säure in Ammoniak Silbernitrat hinzufügt.

461. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Reduction von C-Acetylpyrrol in alkalischer Lösung.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. August.)

Um die Ketonnatur des C-Acetylpyrrols oder Pyrrylmethylketons nachzuweisen, hat Ciamician und der Eine[1]) von uns die Einwirkung von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Benzaldehyd auf diesen Körper untersucht. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass man demselben die Formel $(C_4H_3NH).CO.CH_3$ mit voller Wahrscheinlichkeit zuzuertheilen hat; es schien uns trotzdem von Interesse auch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf dieses Keton näher zu studiren, um den Körper weiter als Keton zu charakterisiren.

Das zu diesen Versuchen benutzte Pyrrylmethylketon wurde nicht nur durch Erhitzen von Pyrrol, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler während 6 Stunden gewonnen, wir haben uns vielmehr noch einer anderen Methode bedient, welche zwar nicht gerade bessere Ausbeuten liefert, immerhin aber etwas schneller zum Ziele führt. Fügt man zu einem Gemisch von Pyrrol und Essigsäureanhydrid Chlorzink in kleinen Portionen, so geräth das Gemisch in lebhaftes Sieden; nach Verlauf der freiwilligen Reaction kocht man noch einige Zeit am Rückflusskühler und behandelt die zurückbleibende schwarze Masse analog der von Ciamician und dem Einen[2]) von uns angegebenen Methode. Das so erhaltene Pyrrylmethylketon wurde in Portionen von 5 g mit 250 g Wasser übergossen und Natriumamalgam hinzugefügt; nach Verlauf von 24 Stunden ist das Keton vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit klar und durchsichtig. Dieselbe wird mehrmals mit Aether extrahirt, welcher derselben ein schwach gelblich gefärbtes, süsslich riechendes Oel entzieht, welches erst nach längerer Zeit Neigung zum Krystallisiren zeigt, während ein nicht unbedeutender Theil ölig zurückbleibt.

Die Trennung dieses öligen Theiles von den Krystallen gelingt am besten mittels Aether, worin die Krystalle weit schwieriger löslich sind, durch wiederholtes Waschen mit Aether gelingt es, sie ganz vom Oel zu befreien und aus warmem Aether umzukrystallisiren. Auf diese Weise erhält man wohl ausgebildete, glasglänzende Krystallaggregate, welche in kaltem Wasser unlöslich, in heissem schwer, in Alkohol, Benzol und Petroleumäther leicht löslich sind. Die Krystalle verlieren im Exsiccator ihr glänzendes Ansehen und werden

[1]) Diese Berichte XVII, 2945.

[2]) Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVI, 2348.

matt, indem sie Krystallwasser verlieren. Der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Krystalle liegt bei 98°, derjenige der wasserfreien bei 120°. Die Krystallwasserbestimmungen ergaben folgende Resultate:

0.6825 g Substanz verloren 0.0970 g Wasser, was einem Gehalt an H_2O von 14.21 pCt. entspricht.

0.7590 g Substanz verloren 0.1060 g Wasser, also gleich 13.96 pCt.

0.1220 g Substanz verloren 0.0170 g Wasser, d. h. 13.94 pCt.

Die Analyse des Körpers führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	65.68	65.26	65.45 pCt.
H	7.76	7.38	7.27 »

Die berechneten Werthe entsprechen der Formel $C_{19}H_{16}N_2O_2$, welche den Körper als Pyrrylmethylpinakon,

$$\begin{matrix} C_4H_4N \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> C(OH) . C(OH) <\!\!\begin{matrix} C_4H_4N \\ CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

auffassen lässt.

Hr. Dr. A. Fock, welcher die Güte hatte, diesen Körper einer krystallographischen Untersuchung zu unterwerfen, und welchem wir an dieser Stelle unsern besten Dank sagen, theilt uns Folgendes darüber mit:

monosymmetrisch

$$a : b : c = 0.5029 : 1 : 0.3984$$
$$\beta = 64^0\ 44'.$$

Beobachtete Formen: $b = \infty \breve{P}(010)$, $c = 0P(001)$, $m = \infty P(110)$, $p = +P(\bar{1}11)$.

Kleine, glänzende Krystalle von prismatischem Habitus, deren Flächen zwar verhältnissmässig gut spiegeln aber insofern unvollkommen ausgebildet sind, als die parallelen Flächenpaare der Prismenzone häufig 2—3° gegen einander geneigt erscheinen.

	Beobachtet	Berechnet
$b:m = 010:110 =$	65° 32′	—
$c:m = 001:110 =$	67° 8′	—
$c:p = 001:\bar{1}11 =$	50° 28′	—
$b:p = 010:\bar{1}11 =$	69° 31′	69° 43′
$m:p = 110:\bar{1}11 =$	100° 14′	100° 9′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Das oben erwähnte Oel, welches stets in ziemlich grosser Menge bei der Reduction neben dem Pyrrylmethylpinakon entsteht, halten wir für den Pyrrylmethylalkohol $C_4H_4N . CH(OH) . CH_3$. Derselbe

bildet ein dickflüssiges, nicht erstarrendes, gelbes Liquidum, welches bei 290—300° unter theilweiser Zersetzung siedet; an der Luft färbt es sich schnell braun, so dass es uns nicht gelang, durch die Analyse die Zusammensetzung dieses Körpers zu bestätigen.

Wir sind augenblicklich mit der Reduction des C-Acetylpyrrols in saurer Lösung beschäftigt und wollen nur noch erwähnen, dass auch der durch Einwirkung von Phtalsäure auf das Pyrrol entstehende, und als Pyrroylbenzoësäure resp. Pyrrolenphtalid bezeichnete Körper sich reduciren lässt; das entstandene Reductionsproduct krystallisirt in langen Nadeln, die bei 110° schmelzen.

Die Untersuchung dieses Körpers bleibt vorbehalten.

462. C. Ris: Ueber das Phenazin.

(Eingegangen am 7. August.)

Werden Brenzcatechin und *o*-Toluylendiamin anhaltend auf 200 bis 220° erhitzt, so entsteht eine schwache Base, welche in mancher Beziehung an das von Ad. Claus [1]) beschriebene Azophenylen erinnert und Methylphenazin [2]) genannt wurde.

Auf Wunsch des Herrn Prof. V. Merz habe ich nun das Phenazin selbst (also eventuell Azophenylen) aus Brenzcatechin und *o*-Phenylendiamin darzustellen versucht.

Die Bereitung auch grösserer Mengen des *o*-Diamins macht gegenwärtig, da das *o*-Nitranilin ein leicht zugänglicher Körper [3]) geworden ist, nur noch geringe Umstände.

Ich erhielt durch Reduction der oberflächlich gereinigten *o*-Nitrobase (Rückstand des Aetherextracts; siehe l. c.) mit Zinnsalz und Salzsäure u. s. w. gut 70 pCt. der theoretischen Menge völlig constant bei 250—251° siedendes *o*-Phenylendiamin.

Zuerst habe ich je 2 g Orthobase und Brenzcatechin während 30 Stunden auf 200—210° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete, wie bei den Versuchen mit Brenzcatechin und *o*-Toluylendiamin eine aus derben Blättern zusammengesetzte Masse mit oberflächlich grünem Schimmer; dieselbe war feucht und ausserdem die Rohrwandung mit Wasser-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 1.
[2]) Diese Berichte XIX, 725.
[3]) Diese Berichte XIX, 1749.

tröpfchen beschlagen. Durch Auskochen mit Wasser wurden noch unveränderte Ausgangsmaterialien entfernt; ungelöst blieben 2.2 g ziemlich dunkel gefärbte Blätter. Der Versuch, diesen Körper aus warmem verdünnten Weingeist reinzukrystallisiren, führte nicht zum Ziel und brachte nur dunkle, unerquickliche Substanz.

Bessere Erfolge hatten Sublimationsversuche. Ich bediente mich hierbei des von Claus für die Reinigung seines Azophenylens angewandten Apparats. Ganz unschwer sublimirten lange, hellgelbe, glänzende, spiessige Nadeln, welche zuerst den Schmelzpunkt 169° und nach zweimaligem Umkrystallisiren aus warmem, absolutem Alkohol den völlig constant gewordenen Schmelzpunkt 171° zeigten. Nach Claus schmilzt das Azophenylen bei 170—171°.

Bei einem neuen Versuch mit 10 g o-Phenylendiamin und 10 g Brenzcatechin (vertheilt auf 2 Röhren) erhielt ich 11.5 g in Wasser unlösliche Krystallblätter und daraus durch Sublimation 6.5 g bis zolllange, dicke Nadeln. Im Rückstand blieb ziemlich reichlich kohleartige Substanz.

Die Analyse der Krystalle (Schmelzp. 171°) stimmte auf die vorausgesetzte Formel: $C_{19}H_8N_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	80.00	80.11 pCt.
H	4.45	4.74 »

Nicht blos der Schmelzpunkt (s. früher), sondern auch die übrigen Eigenschaften obiger Substanz entsprechen den Mittheilungen von Claus über das Azophenylen. Dieselbe gab mit concentrirter Schwefelsäure, wie letzteres, eine blutrothe und nach Wasserzusatz hellgelbe Lösung. Nicht anders schossen aus der Lösung in alkoholischem Ammoniak beim Einleiten von Schwefelwasserstoff charakteristische, silberglänzende Blättchen an. Auch lösten sich diese Krystalle in concentrirter Schwefelsäure, nach Art des Hydrazophenylens, mit dunkelgrüner, bei mehr zugefügter Säure rother Farbe auf, und letztere sprang bei Wassersusatz ganz ebenso wieder ins intensiv Grüne um.

Platinchlorid schied aus der salzsauren Lösung des Phenazins sofort goldgelbe Blättchen ab, welche, schwefelsäuretrocken, noch 2 Krystallwassermoleküle enthielten, bei 100° getrocknet, wasserfrei waren.

Formel: $(C_{12}H_8N_2 . HCl)_2PtCl_4$.

Gefunden 4.34, berechnet (für 2 Moleküle) 4.47 pCt. Wasser.

Gefunden im anhydrirten Salz 25.24, berechnet 25.28 pCt. Platin.

A. Claus[1]) ertheilt dem bei 100° getrockneten Platindoppelsalz seines Azophenylens gleichfalls die oben angeführte Formel.

[1]) Diese Berichte VIII, 601.

Nach den hier gemachten Mittheilungen steht sicher fest, dass das Phenazin und Azophenylen nur ein und derselbe Körper sind.

Claus hat also die Constitution des sogen. Azophenylens, im Sinne des Ausdrucks:



durchaus richtig interpretirt, ohne jedoch hierbei, wie ein Blick in Lehrbücher zeigt, den Beifall aller Fachgenossen zu finden.

Ohne Zweifel entsteht übrigens aus dem *o*-Phenylendiamin und Brenzcatechin zunächst das Hydrophenazin (Hydrazophenylen), welches aber unter Verlust von Wasserstoff, wie auch das Hydromethylphenazin, leicht, so schon beim mässigen Erhitzen, in das Phenazin übergeht.

Zuzüglich einige Beobachtungen über das noch unbekannte Pikrat des Phenazins.

Vermischt man in heisser, benzolischer Lösung gleiche Moleküle Pikrinsäure und Phenazin, so schiesst beim Erkalten das Pikrat:

$$C_{19}H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH,$$

in langen, hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln an.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
C	52.81	52.60 pCt.
H	2.70	3.10 »

Die Pikrinsäureverbindung schmilzt zwischen 180—190°, sintert aber früher — schon um 160°. Sie löst sich wenig in kaltem Benzol, reichlicher in kaltem Alkohol und Chloroform, nur spärlich in Aether und so gut wie gar nicht in Petroläther.

Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass Phenazin auch direct aus dem o-Amidophenol beim Erhitzen entsteht, doch bin ich wegen bevorstehender längerer Abwesenheit von Zürich genöthigt, das eingehende Studium dieser Reaction auf den nächsten Winter zu verlegen.

Universität Zürich. Laboratorium des Prof. V. Merz.

463. K. Elbs: Ueber Naphtanthrachinon und Naphtanthracen.

(Eingegangen am 9. August.)

Vor Kurzem habe ich über die Gewinnung einiger Homologen des Anthrachinons durch Condensation von Homologen der o-Benzoylbenzoësäure berichtet[1]). Das Verfahren wurde inzwischen noch mehrfach angewandt und hat sich als ein allgemein gültiges bewährt, da in allen Fällen, wo theoretisch die Bildung eines Anthrachinons unter Wasserabspaltung zu erwarten war, dieselbe auch wirklich eintrat. Von den zahlreichen so gewonnenen Derivaten wurde zunächst das aus Naphtoyl-*o*-benzoësäure entstehende Naphtanthrachinon, $C_{10}H_6<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4$, näher untersucht, weil es ein besonderes Interesse bietet als Isomeres des Chrysochinons, welches zum Anthrachinon in der gleichen Beziehung steht wie das Chrysochinon zum Phenanthrenchinon.

Naphtanthrachinon.

Durch Condensation mittelst concentrirter Schwefelsäure liefert die Naphtoyl-*o*-benzoësäure ohne Schwierigkeit Naphtanthrachinon; die Ausbeute an reinem Chinon beträgt 60—70 pCt. der theoretischen.

Die Substanz löst sich schwer in Alkohol und Aether, besser in Aceton, Eisessig und Essigester, noch leichter in Chloroform, Benzol, Toluol und Xylol, dagegen fast gar nicht in Petroläther; aus allen Lösungsmitteln krystallisirt sie in stark glänzenden, tief gelben Körnern oder Prismen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon in der Wärme leicht mit brauner Farbe; durch Wasserzusatz fällt es in gelben Flocken aus, welche durch Auswaschen auf dem Filter nicht ganz schwefelsäurefrei zu erhalten sind, da sie mit reinem Wasser eine gelbe Milch geben, welche durchs Filter läuft und nur sehr langsam das Chinon als höchst feines Pulver wieder absetzt; die gleiche Beobachtung wurde bei allen anderen Homologen des Anthrachinons gemacht. Das Naphtanthrachinon sublimirt leicht in tief gelben Nadeln, welche sich gewöhnlich zu Blättern aneinander lagern. Mit Zinkstaub und Alkali erwärmt giebt das Chinon die Liebermann'sche Anthrachinonreaction; ein Unterschied in der Färbung von der mit gewöhnlichem Anthrachinon ist nicht zu bemerken; anders verhält sich die Sache bei der Claus'schen Anthrachinonreaction. Wenn man in eine alkoholische Lösung von gewöhnlichem Anthrachinon ein Stück Natriumamalgam einträgt, so bildet sich zunächst um das Amalgam eine schwarzviolette Zone, aus welcher moosgrüne Wolken

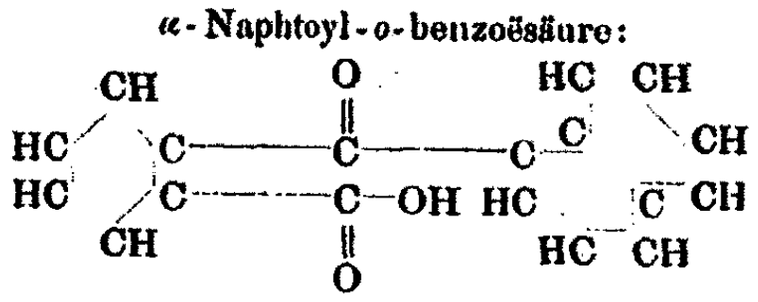
[1]) K. Elbs, Journ. f. pr. Chem., N. F. 33, 318.

in die Flüssigkeit aufsteigen; beim Erwärmen wird die ganze Lösung moosgrün, farblos beim Umschütteln. Unter den gleichen Umständen zeigt sich beim Naphtanthrachinon ebenfalls die schwarzviolette Zone, aber die aufsteigenden Wolken sind roth und roth wird die ganze Lösung in der Wärme; Umschütteln bewirkt Entfärbung. Mit Aether, Natriumamalgam und etwas Wasser tritt bei beiden Chinonen Rothfärbung auf, allerdings verschieden im Tone, aber nicht charakteristisch. Das aus Lösungsmitteln auskrystallisirte Naphtanthrachinon schmilzt bei 168° C.; durch Sublimation wird der Schmelzpunkt um 1—2° erniedrigt, steigt aber beim Umkrystallisiren sofort wieder auf 168°.

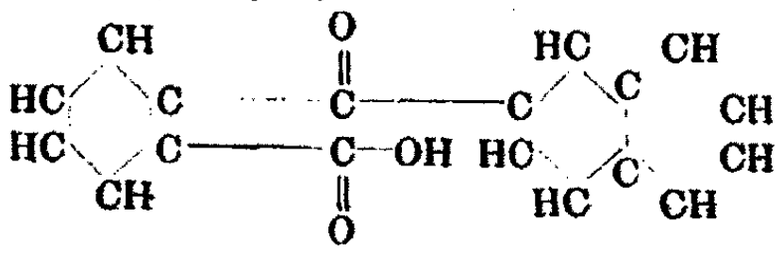
Da das Naphtalin sehr leicht mit Pikrinsäure eine krystallisirte Verbindung liefert, so stand zu vermuthen, dass diese Eigenthümlichkeit auch im Naphtanthrachinon sich äufsern würde; es ist dies jedoch nicht der Fall.

Theoretisch lassen sich 2 Naphtoyl-*o*-benzoësäuren erwarten, welchen 2 Naphtanthrachinone entsprechen:

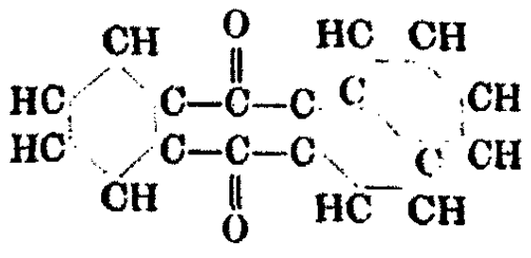
α-Naphtoyl-*o*-benzoësäure:



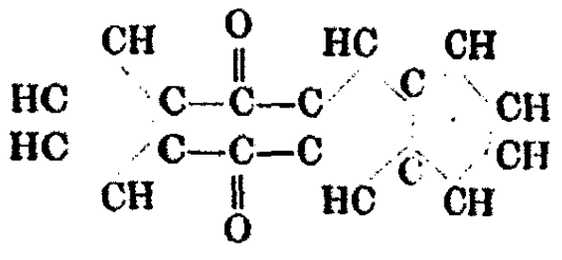
β-Naphtoyl-*o*-benzoësäure:



α-*β*-Naphtanthrachinon:



β-*β*-Naphtanthrachinon:



Bisher ist es noch nicht gelungen, sichere Entscheidung über die Structur der Naphtoyl-*o*-benzoësäure zu erlangen; sehr wahrscheinlich jedoch ist dieselbe die *α*-Verbindung. In Gegenwart von Chloraluminium erhält man aus Naphtalin mit Chlormethyl hauptsächlich *α*-Methylnaphtalin und mit Benzoylchlorid *α*-Naphtylphenylketon; mit Phtalsäureanhydrid also voraussichtlich

α-Naphtoyl-*o*-benzoësäure als Hauptproduct. Die zur Chinondarstellung verwandte Säure war stets durch fractionirte Fällung aus ihrem Natriumsalz und durch Umkrystallisiren gereinigt, folglich wohl einheitlich, und das durch Condensation erhaltene Chinon macht auch durchaus den Eindruck einer völlig einheitlichen Substanz; wäre ein Stellungsisomeres beigemengt, so hätte beim Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln der Schmelzpunkt nicht constant bleiben können. Man darf also mit grösster Wahrscheinlichkeit das vorliegende Anthrachinon als

α-*β*-Naphtanthrachinon

ansprechen.

Nachstehend das Ergebniss einer Elementaranalyse:

Angewandte Substanz 0.2107 g.

		Gefunden	Berechnet
CO_2 = 0.6468	entsprechend	C = 83.7	83.7 pCt.
H_2O = 0.0828	»	H = 4.4	3.9 »

Naphtanthracen.

Wenn man nach dem Vorgange von Perger das Chinon mit wässerigem Ammoniak und Zinkstaub erwärmt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, die Lösung abgiesst, den Rückstand mehrmals mit Alkohol auskocht, diesen alkoholischen Auszug mit Eisessig versetzt und nach halbstündigem Kochen erkalten lässt, so erhält man das Naphtanthracen in grossen Blättern krystallisirt. Dieselben sind sägenartig ausgezackt und besitzen eine so starke, grüngelbe Fluorescenz, dass man sie für intensiv grüngelb gefärbt hält, obgleich sie farblos sind, wie man bei genauer Betrachtung und geeigneter Beleuchtung wahrnimmt. Die Löslichkeitsverhältnisse des Kohlenwasserstoffs sind ungefähr die oben angeführten des Chinons, nur mit dem Unterschiede, dass ersterer durchweg leichter löslich ist. Das Naphtanthracen sublimirt in gelbgrün schimmernden Blättchen. Der Schmelzpunkt des aus Lösungen krystallisirten Körpers liegt bei 141° C.; er wird auf etwa 139° heruntergedrückt durch Sublimation.

Mit Pikrinsäure liefert das Naphtanthracen eine Verbindung, welche in rothen Nadeln krystallisirt; mittels Benzol, Toluol und Xylol lässt sich dieselbe umkrystallisiren, durch Alkohol jedoch wird sie leicht gespalten; sie schmilzt bei 133° C. In dieser Verbindung kommt die Fähigkeit des Anthracens und des Naphtalins, mit Pikrinsäure sich zusammenzulagern, gleichzeitig zur Geltung; denn sie enthält auf 1 Molekül Kohlenwasserstoff 2 Moleküle Pikrinsäure, wie beistehende Analyse beweist:

Angewandtes Pikrat 0.9764 g.

Gefunden: Naphtanthracen 0.3340 entsprechend 34.2 pCt.

» Pikrinsäure 0.6504 » 66.6 »

	Berechnet für $C_{18}H_{12} + 1C_6H_2(NO_2)_3OH$	Berechnet für $C_{18}H_{12} + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
$C_{18}H_{19}$	49.9	33.2	34.2 pCt.
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	50.1	66.8	66.6 »

Es möge noch erwähnt sein, dass schon Ador und Crafts [1]) bei der Darstellung der Naphtoyl-*o*-benzoësäure als Nebenproduct in sehr geringer Menge einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}$ erhalten haben, welcher in gelblichen Blättchen krystallisirt, nicht sublimirbar und nicht destillirbar ist, keine Pikrinsäureverbindung eingeht und bei 181—186° schmilzt, also weder das oben beschriebene noch überhaupt ein Naphtanthracen sein kann. Ausführliche Angaben in Betreff praktischer Darstellungsverfahren des vorliegenden und anderer homologer Anthrachinone und ihrer Derivate werden anderen Ortes erfolgen.

Freiburg i/B., im August 1886.

Universitätslaboratorium des Prof. Claus.

---

464. M. Andresen: Safranin und Methylenblau.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. August.)

Im Anschluss an die Untersuchungen über die Chinonchlorimide [2]) hatte ich in Gemeinschaft mit R. Schmitt gezeigt, dass die chinonartige Verkettung, welche diese Verbindungen enthalten, die Rolle eines Chromogens übernimmt, sobald man für das mit dem Stickstoff verbundene Chloratom tertiäre aromatische Amine einführt. Wir erhielten durch Einwirkung von Dimethylanilin auf Trichlorchinonchlorimid nach der Gleichung:

$$C_6HCl_3\begin{matrix}NCl\\|\\O\end{matrix} + 2C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}C_6H_4N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\\\diagdown\\N\\|\\C_6HCl_3.O\end{matrix} + C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}HCl$$

einen Körper mit ausgeprägtem Farbstoffcharakter. Seit der Publication dieser Arbeiten im Jahre 1881 habe ich als Chemiker der

---

[1]) Ador und Crafts, Bull. 34, 532.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie. Neue Folge 23, 167; 24, 426; 28, 422.

Dieselben werden in folgenden Grössen geliefert:

	12½	18½	24	32	38½	cm. Durchmesser.
M.	13,50	18	28,60	41,60	53	per 1000 Stück.

Grössere Faltenfilter als vorgenannte werden auf Wunsch extra angefertigt.

Das durchfrorene, chlorfreie und geschmacklose Papier dieser doppelten Faltenfilter ist aus bestgeeigneten Rohstoffen hergestellt, welche denselben genügende Widerstandsfähigkeit verleihen.

Um das bei starker Belastung leicht stattfindende Einreissen zu verhindern, liefern wir auch Faltenfilter mit **pergamentirten Spitzen** und zwar:

	32	38½	50	cm. Durchmesser
zu M.	50,—	63,—	75,—	per 1000 Stück.

Hochachtungsvoll

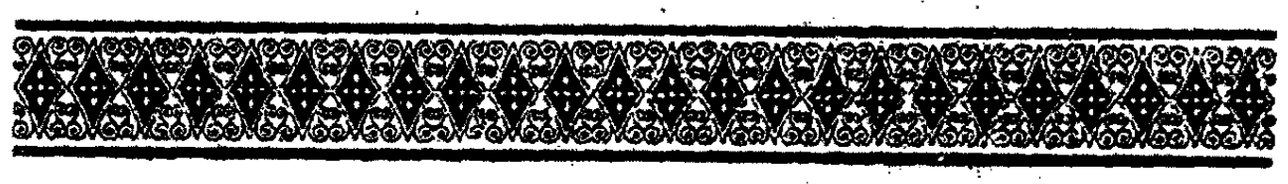
Carl Schleicher & Schüll, Düren

Rheinpreussen.



Muster

unserer übrigen Filtrirpapiere stehen auf Wunsch kostenlos zu Dienst.



Carl Schleicher & Schüll, Düren.

FALTEN-FILTER.

An frühere Empfehlungen unserer **Filtrirpapier-Sorten** reihen wir hiermit diejenige unserer neuen

Falten-Filter No. 588,

Dieselben werden [illegible]

Firma Casella & Co. Gelegenheit gehabt, auf diesem Gebiete weiter zu arbeiten und insbesondere die so glatt verlaufenden Oxydationen von Paradiaminen oder Paraamidophenolen mit aromatischen Aminen oder Phenolen an sich und in ihrer Anwendung zur Darstellung der echten Farbstoffe der Methylenblau- und der Safraningruppe kennen zu lernen. Contractliche Verpflichtungen haben mich bis vor Kurzem gehindert, meine Beobachtungen zu veröffentlichen.

In der Zwischenzeit ist unsere Wissenschaft durch eine Reihe verdienstvoller Arbeiten über denselben Gegenstand, insbesondere von R. Nietzki [1]), A. Bernthsen [2]) und R. Möhlau [3]) bereichert worden.

R. Nietzki hat die Natur der blauen Oxydationsproducte von Paradiaminen mit aromatischen Monaminen aufgeklärt und hat wichtiges Material zur Beurtheilung der Safraninbildung geliefert. Er zeigt, dass bei der Oxydation von Paradiaminen mit aromatischen Monaminen Körper von der Formel:

$$C_6H_4NR_2Cl$$
$$\diagup\ |\ \diagdown$$
$$N$$
$$\diagdown\ |\ \diagup$$
$$C_6H_4NR_2$$

gebildet werden, wobei durch R Wasserstoff oder eine Alkylgruppe bezeichnet wird.

Primäre aromatische Amine liefern nun weiter bei der Oxydation mit diesen Verbindungen die Glieder der Safraningruppe, sehr wahrscheinlich im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} C_6H_4NHHCl \\ | \\ N \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + O_2 = C_{18}H_{15}N_4Cl + 2H_2O.$$

Die von Nietzki für das Phenosafranin aufgestellte Formel:

$$C_6H_4NH_2$$
$$\diagup\ \diagdown\ C_6H_4$$
$$N \qquad\qquad NHCl$$
$$\diagdown\ \diagup$$
$$C_6H_4NH_2$$

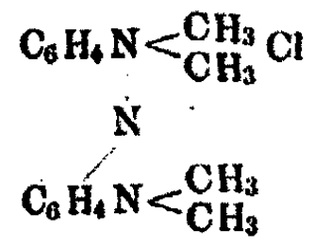
hat er selber in einer späteren Publication als unwahrscheinlich bezeichnet.

Es ist seitdem die Frage, in welcher Weise das zweite Monamin an das Oxydationsproduct des Paradiamins und des ersten Monamins

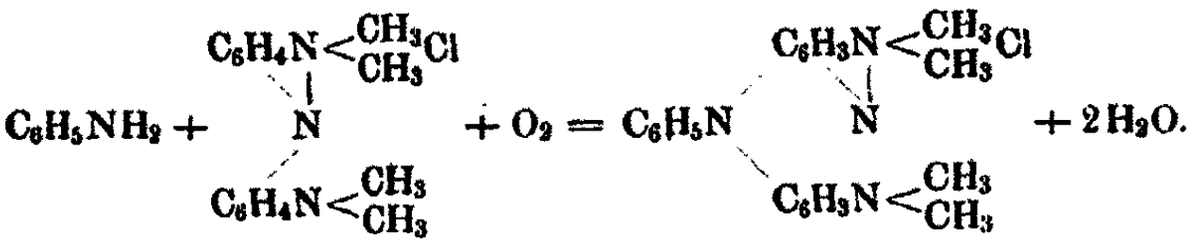
---

[1]) Diese Berichte XVI, 464.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 230, 73.
[3]) Diese Berichte XVI, 2843; XVIII, 2913.

bei der Safraninbildung gebunden wird, nicht wieder erörtert worden. Ich bin schon seit geraumer Zeit auf Grund vergleichender Studien zwischen dem Safranin und dem Methylenblau [1]) zu der Ansicht gekommen, dass beide in innigster Beziehung stehen. Meine Ansicht ist, dass, wie das Bindschedler'sche Grün

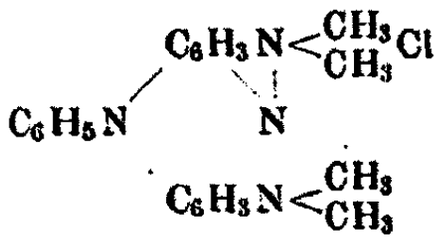


bei der Oxydation in Gegenwart von Schwefelwasserstoff in Methylenblau übergeht, so erhält man durch gemeinschaftliche Oxydation eines primären aromatischen Monamins mit dem Bindschedler'schen Grün ein Tetramethylsafranin im Sinne der Gleichung:

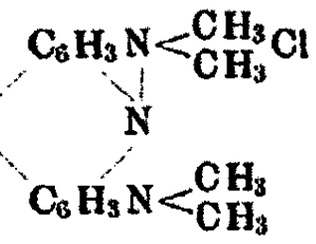


Das sehr ähnliche Verhalten von Safranin und Methylenblau äussert sich:

1. In der gleichen Reaction gegen concentrirte Schwefelsäure. Tetramethylsafranin:



und Methylenblau



lösen sich mit schön grüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auf. Beim Verdünnen der Lösungen stellt sich bei beiden die Farbe ihrer Lösungen in Wasser wieder her.

2. Beide verhalten sich sehr ähnlich gegen Alkalien, wodurch sich die übereinstimmende, feste Bindung des Chlors zu erkennen giebt.

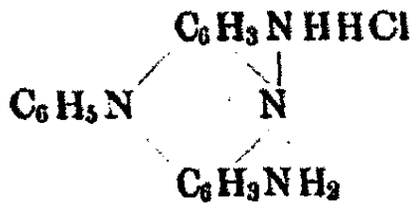
---

[1]) Der Zusammenhang des Bindschedler'schen Grüns mit dem Methylenblau war mir schon im Frühjahr 1883 bekannt, etwa ein halbes Jahr vor der Patentanmeldung von Majert. Ich fand, dass die Leukoverbindung des Bindschedler'schen Grüns, Tetramethyldiamidodiphenylamin, bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in Methylenblau übergeht. Die Methode wurde damals von der Firma Casella & Co. in Frankfurt a. M. deponirt.

3. Beide sind auf Wolle sehr lichtunecht, auf Baumwolle dagegen übereinstimmend echt.

4. Beide bieten grosse Schwierigkeiten für die Einführung der Sulfogruppe.

5. Die Leukoverbindungen beider haben das gleiche Verhalten gegen Oxydationsmittel; sie gehen mit grösster Leichtigkeit in die Farbstoffe über; diese erfordern 2 Atome Wasserstoff zur Reduction. Für die Safraninformel:



sprechen ferner folgende Thatsachen:

1. Bei Einhaltung der richtigen Oxydationsbedingungen erhält man aus 1 Molekül Paraphenylendiamin, 1 Molekül Orthotoluidin und 1 Molekül Paratoluidin nahezu quantitative Ausbeute an Safranin. Das Paratoluidin wird dabei erst nach der Oxydation des Diamins mit dem Orthotoluidin zugegeben.

Beide Monamine lassen sich durch Anilin ersetzen, nur ist dann die Ausbeute etwas geringer.

2. Es sind ausser dem Diamin 2 Monamine nothwendig. Behandelt man die blauen Oxydationsproducte von 1 Molekül Diamin mit 1 Molekül Monamin bei Abwesenheit eines zweiten Monamins unter den gleichen Bedingungen, wie sie für die Safraninbildung zweckmässig eingehalten werden, so erhält man geringe Mengen eines safraninartigen Körpers. Dies hat seinen Grund darin, dass in Folge partieller Zersetzung des blauen Körpers sich dessen Leukoverbindung bildet. Es wirkt sodann der blaue Körper selbst oxydirend auf ein weiteres Molekül Blau und ein Molekül seiner Leukoverbindung.

3. Das zweite Monamin muss ein primäres sein. Dies spricht dafür, dass dasselbe mit den Valenzen des Stickstoffs dem blauen Oxydationsproducte einverleibt wird.

4. Der Eintritt des zweiten Monamins erfolgt unter Austritt von 4 Atomen Wasserstoff.

5. Nicht nur Anilin, sondern auch Orthotoluidin, Paratoluidin und die Xylidine sind als zweites Amin anwendbar. Paratoluidin giebt sogar die beste Ausbeute an Safranin. Da mithin Substitutionen im Kern des zweiten Monamins den Verlauf der Reaction nicht ändern, so lässt sich schliessen, dass vom Kern aus keine Bindung erfolgt ist.

6. Das Paradiamin darf eine dialkylirte Amingruppe enthalten; ebenso darf das erste Monamin dialkylirt sein. In beiden Fällen erhält man gute Ausbeute an dialkylirten Safraninen, resp., wenn

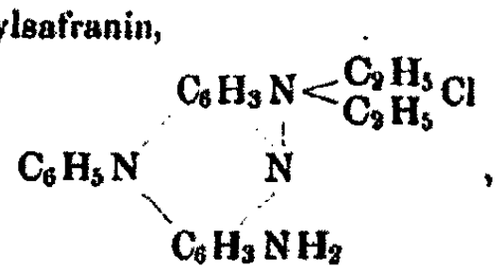
sowohl das Diamin als auch das erste Monamin dialkylirt ist, erhält man Tetraalkylsafranin.

7. Das Tetramethylsafranin lässt sich nicht diazotiren.

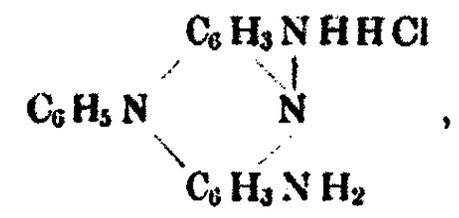
8. Die beiden Dimethylsafranine enthalten eine diazotirbare Amidogruppe. Die Diazoverbindung lässt sich mit einem Molekül der Naphtole oder deren Sulfosäuren zu wohl charakterisirten, grünblauen Azofarbstoffen vereinigen.

9. Das Phenosafranin lässt sich in wässriger Lösung, auch wenn man 2 Moleküle salpetrige Säure einwirken lässt, nur einmal diazotiren. Die so erhaltene Diazoverbindung nimmt nur 1 Molekül Naphtol auf. Nach Nietzki soll man eine Didiazoverbindung des Phenosafranins erhalten, wenn man die Lösung desselben in concentrirter Schwefelsäure mit soviel Wasser verdünnt, dass die Nuance der Lösung von Grün in Blau übergeht, und nun 2 Moleküle salpetrige Säure einwirken lässt. Ich habe diesen Versuch nachgemacht und das grüne Product der Diazotirung mit Naphtol titrirt. Es wurde nur 1 Molekül davon aufgenommen, doch hatte der erhaltene Azokörper andere Eigenschaften, als wenn in wässriger Lösung diazotirt und nun mit Naphtol zusammengeschlossen wurde. Ich nehme an, dass das zweite Molekül salpetrige Säure nicht diazotirend gewirkt hat.

10. Das Diäthylsafranin,



lässt sich nach Nietzki[1]) in eine Monacetylverbindung überführen. Die Acetylgruppe tritt offenbar in die nicht alkylirte Amingruppe ein. Das Phenosafranin,

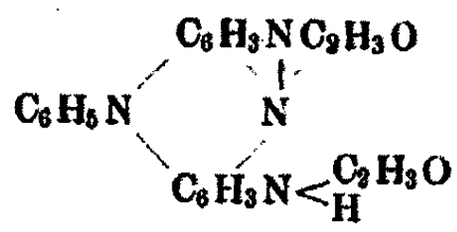


lässt sich dagegen diacetyliren.

Nietzki hebt in der Beschreibung des Diacetylsafranins hervor, dass das Chlor, welches im nicht acetylirten Safranin durch verdünnte Alkalien nicht abgespalten wird, sich nunmehr durch Alkalien leicht entfernen lasse. Ich deute dieses Verhalten dahin, dass der Imidwasserstoff in obiger Formel durch eine Acetylgruppe ersetzt worden ist, wodurch der so ausgeprägte basische Charakter dieser Gruppe

[1]) Diese Berichte XVI, 471.

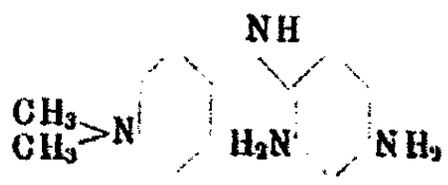
soweit abgeschwächt wird, dass sich nunmehr die freie Base von der Formel:



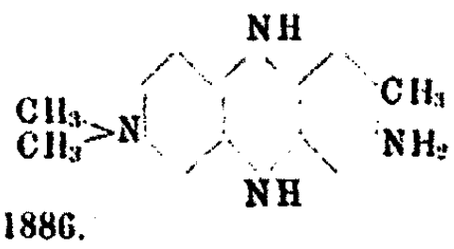
abscheiden lässt.

11. A. Bernthsen spricht [1]) die Ansicht aus, dass der Schwefel des Thiodiphenylamins und seiner Derivate in die Orthostellungen zum die Kerne verbindenden Stickstoff eingetreten sei. Eine Bestätigung dieser Anschauungen lieferte vor kurzem R. Möhlau [2]), indem er die interessante Beobachtung machte, dass Dimethyldiparachlorparaphenylendiamin bei der Oxydation mit Eisenchlorid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff ein Chloratom einbüsst und ein Dichlormethylenblau bildet.

Aehnlich wie beim Methylenblau der Schwefel, scheint auch beim Safranin das zweite Monamin in die Orthostellungen zum die Kerne verbindenden Stickstoff einzugreifen. Hierfür spricht zunächst folgendes: Die von O. N. Witt durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen mit Metadiaminen zuerst dargestellten blauen Producte (Toluylenblau) liefern bei der Oxydation für sich, also bei Abwesenheit eines dritten Amins, einen Safraninkörper. Da diese blauen Verbindungen sich nur dann glatt bilden, wenn das Metadiamin eine freie Parastellung in Bezug auf eine Amingruppe enthält, so ist anzunehmen, dass beispielsweise der Leukoverbindung des blauen Oxydationsproductes von Dimethylparaphenylendiamin und Metaphenylendiamin die Constitution:



zukommt, dass mithin eine Amidogruppe des Metadiamins in der Orthostellung zum die Kerne verbindenden Stickstoff steht, und dass nun weiter bei der Oxydation zum zugehörigen Safranin diese Amingruppe in die entsprechende Orthostellung des andern Kerns eingreift. Die Constitution des Toluylenroths von Witt resp. seiner Leukoverbindung wäre alsdann durch folgendes Schema auszudrücken:



Genf, im Juli 1886.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 230, 159.

[2]) Diese Berichte XIX, 2013.

465. F. Krafft: Ueber einige höhere Normalparaffine, C_nH_{2n+2}. III.

(Eingegangen am 9. August.)

Früheren Mittheilungen [1]) zufolge wurde die damals nur bis zum achten Gliede genauer bekannte Reihe der Grenzkohlenwasserstoffe auf synthetischem Wege, zuletzt mit einigen Unterbrechungen, bis zum Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$, weitergeführt. Die in der grossen Mehrzahl der Fälle verwerthete Reduction geeigneter Ketone durch successive Einwirkung von Phosphorpentachlorid und von Jodwasserstoff und Phosphor gelingt mit vortrefflichem qualitativen wie quantitativen Ergebniss (l. c. p. 1690), während die daneben einige Male benutzte directe Hydrogenisirung der höheren Fettsäuren, wie angegeben, nur theilweise und etwas schwieriger erfolgt. Die zur Ergänzung der bezüglichen Fälle später mitgetheilte Reduction der höheren normalprimären Alkohole [2]) vollzieht sich zwar unschwierig, lässt jedoch im Hinblick auf die Reindarstellung grösserer Mengen immer noch einiges zu wünschen übrig. Zu äusserst leicht zugänglichen Präparaten werden die in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe, sämmtlich mit gerader Kohlenstoffatomzahl, nun dadurch, dass man sie vermittelst Einwirkung von Natrium auf Alkyljodide im offenen Gefäss, fast bei gewöhnlicher Temperatur und in beliebiger Quantität gewinnen kann.

Im vorigen Jahre erschienen gleichzeitig zwei Notizen, welche die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand lenkten. A. Alechin [3]) theilte die Darstellung des Paraffins, $C_{32}H_{66}$, aus Cetyljodid mit, das nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 70.5° schmolz und das er nach der von mir vorgeschlagenen Nomenclatur als Dotriacontan bezeichnete. Denselben Körper erhielt ebenso Sorabji [4]) und beschreibt ihn unter der Benennung »Dicetyl« als eine bei 70° schmelzende und bei hoher Temperatur unzersetzt destillirende Krystallmasse. Schon der zu 70.5° resp. 70° angegebene Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs stellt denselben in die Lücke zwischen das nach meinen Versuchen bei 68.1° schmelzende Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$, und das bei 74.7° schmelzende Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$. Da das Ausgangsmaterial aus dem Jodid des normalprimären Hexadecylalkohols [5]) besteht, so kann hier nach allen Analogieen nur das normale Paraffin, $C_{32}H_{66}$, vorliegen: was auch in der That durch nochmalige Darstellung des

[1]) I. und II. siehe Diese Berichte XV, 1687 und 1711.
[2]) F. Krafft, Diese Berichte XVI, 1718.
[3]) Chem. Ztg. IX (1885), 62.
[4]) Journ. chem. soc. 1885, I, 37.
[5]) Diese Berichte XVII, 1627.

Dotriacontans und genaue Fixirung seiner Eigenschaften bestätigt wird. Man bereitet normalprimäres Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$, aus möglichst gereinigtem Cetylalkohol durch wiederholtes Einleiten von Jodwasserstoffgas in die im Wasserbad geschmolzene Substanz und Stehenlassen, als ein nach dem Waschen und Umkrystallisiren aus Weingeist bei 23° schmelzendes und unter 15 mm ohne Zersetzung bei 211° (corr.) siedendes Product. Bei der Behandlung mit Natrium liefert es, in Aether oder Benzol gelöst, leicht das Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$, nach einer Krystallisation aus Aether silberglänzende Blätter, die bei 70° schmelzen und als Flüssigkeit das specifische Gewicht $d_{70} = 0.7810$ haben. Unter 15 mm siedet die Substanz bei 310° (Thermometer im Dampf). Eine Verbrennung gab 85.26 pCt. Kohlenstoff und 14.89 pCt. Wasserstoff, während sich für $C_{32}H_{66} = 85.33$ pCt. Kohlenstoff und 14.67 pCt. Wasserstoff berechnen. Somit fügt sich dieser Kohlenwasserstoff vollständig in die Reihe der früher von mir beschriebenen normalen Methanhomologen ein, wie dies auch aus nachstehender Tabelle ersichtlich ist:

Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter 15 mm	Spec. Gewicht, eben geschmolzen
Hentriacontan, $C_{31}H_{64}$ . . .	68.1°	302°	0.7808
Dotriacontan, $C_{32}H_{66}$	70.0°	310°	0.7810
Pentatriacontan, $C_{35}H_{72}$ . . .	74.7°	331°	0.7816

Neben dem Dicetyl oder Dotriacontan habe ich namentlich noch Didecyl — identisch mit Normaleicosan, $C_{20}H_{42}$, Dinonyl — identisch mit Normaloctadecan, $C_{18}H_{38}$, Dioctyl — identisch mit Normalhexadecan, $C_{16}H_{34}$, Diheptyl — identisch mit Normaltetradecan, $C_{14}H_{30}$, rein dargestellt. Dabei war keine nennenswerthe Abweichung der wiederum mit aller Genauigkeit bestimmten physikalischen Constanten von den früher angegebenen wahrzunehmen.

Zur Gewinnung von Decyljodid leitet man einen Strom von Jodwasserstoff durch normalprimären Decylalkohol, erhitzt beim Nachlassen der Selbsterwärmung mässig im Wasserbad und überlässt die schliesslich mit dem Gas in der Kälte gesättigte Flüssigkeit einige Zeit sich selbst. Nach dem Waschen mit Wasser und sehr verdünnter Natronlauge erhält man dann das Decyljodid als ein bei der Rectification bald constant übergehendes Oel, das bei starker Abkühlung krystallinisch erstarrt. Eine Analyse ergab 47.32 pCt. Jod, während sich 47.29 pCt. Jod für die Formel $C_{10}H_{21}J$ berechnen. Das specifische Gewicht des Jodids, bezogen auf Wasser von 4°, war $d_0 = 1.2768$; $d_{16} = 1.2599$. Unter einem Druck von 15 mm siedet das Decyljodid bei 132°. — Natriumscheiben, die man bei gewöhnlicher Temperatur

in das Decyljodid einträgt, überziehen sich nach wenigen Augenblicken mit einer tiefblauen krystallinischen Schicht, worauf sich dann weisse Krusten von Jodnatrium bilden, um sich beim Umschütteln abzulösen. Dergestalt dauert die Reaction unter sehr beträchtlicher Wärmeentwickelung fort, bis das zuerst im schweren Jodid aufschwimmende Natrium im neugebildeten leichten Kohlenwasserstoff untersinkt. Während es anfänglich nicht unzweckmässig erscheint, die Reaction durch zeitweiliges Abkühlen zu mässigen, wurden die Kolben zuletzt zur sicheren Vollendung des Processes im Oelbad nach und nach bis auf 150° erwärmt, wo das überschüssige geschmolzene Natrium nicht die geringste Einwirkung mehr zeigte. Nach dem Erkalten lässt sich das überschüssige Metall leicht theils mechanisch, theils durch Alkoholzusatz entfernen und der Kohlenwasserstoff selbst nach der Beseitigung des Jodnatriums mit Wasser, nach einmaliger Rectification und dem Umkrystallisiren aus Aetherweingeist in guter Ausbeute völlig rein erhalten. Von tiefersiedendem Product, anscheinend mit der Kohlenstoffatomzahl des Ausgangsmaterials, bildet sich nur wenig. Die Verbrennung des bei 36.7° schmelzenden und unter 15 mm bei 205° siedenden Didecyls ergab 85.16 pCt. Kohlenstoff und 15.18 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{20}H_{42}$ = 85.10 pCt. Kohlenstoff und 14.90 pCt. Wasserstoff verlangt. Das specifische Gewicht der geschmolzenen Substanz, bezogen auf Wasser von 4°, war $d_{36.7}$ = 0.7776. Somit ist, wie bereits oben bemerkt, das Didecyl in Uebereinstimmung mit allen Analogieen identisch mit dem früher von mir beschriebenen Eicosan [1]): aus der nachfolgenden Zusammenstellung der bezüglichen Angaben geht dies zur Evidenz hervor:

	Didecyl, identisch mit	Normaleicosan
Schmelzpunkt	36.7°	36.7°
Siedepunkt unter 15 mm	205°	205°
Specifisches Gewicht (flüssig) . .	$d_{36.7}$ = 0.7776	$d_{36.7}$ = 0.7779

Der Schmelzpunkt des Eicosans macht es wahrscheinlich, dass das von Lippmann und Hawliczek [2]) untersuchte, in Alkohol schwer lösliche Braunkohlenparaffin vom Schmelzpunkt 37° in der That, wie die genannten Autoren aus einigen Derivaten folgern, vorzugsweise aus dem (normalen) Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{42}$, bestand.

In gleich bequemer Weise kann man auch »Dinonyl«, $C_{18}H_{38}$, darstellen. Das hierzu erforderliche Ausgangsmaterial, normal-primärer Nonylalkohol, ist zur Zeit noch unbekannt und bemerke

[1]) Diese Berichte XV, 1717.
[2]) Diese Berichte XII, 69.

ich deshalb über diesen Körper kurz Folgendes: Er wird leicht nach der allgemeinen Methode gewonnen, indem man Baryumnonylat (aus Undecylensäure) mit Baryumformiat unter Minderdruck trocken destillirt und das Destillat (Rohaldehyd) ohne weiteres vermittelst Eisessig und Zinkstaub reducirt [1]). Das so entstandene und nach kurzem Rectificiren in engen Grenzen siedende Nonylacetat wird mit alkoholischem Kali verseift und der durch Wasserzusatz abgeschiedene Nonylalkohol nach der Behandlung mit concentrirter Kalilauge durch Destilliren mühelos isolirt. Bei Verwendung ganz reinen Ausgangsmaterials ist die Ausbeute trotz der trockenen Destillation des Baryumnonylats zur Aldehydgewinnung eine ganz befriedigende. Die Zusammensetzung des Präparats wurde durch die Analyse controlirt: gefunden 75.03 pCt. Kohlenstoff und 14.11 pCt. Wasserstoff, berechnet für Nonylalkohol $C_9H_{20}O$ = 75.00 pCt. Kohlenstoff und 13.89 pCt. Wasserstoff. Der lediglich durch Rectification gereinigte Alkohol schmolz bei —5° und siedete unter 15 mm bei 107.5°; unter 760 mm bei 213.5° (Thermometer im Dampf). — Zur Ergänzung des früheren sei beigefügt, dass normaler Decylalkohol am gleichen Thermometer unter 760 mm bei 231° (corr.) kochte. — Das specifische Gewicht des Nonylalkohols, bezogen auf Wasser von 4°, wurde bestimmt zu d_0 = 0.8415; d_{10} = 0.8346; d_{20} = 0.8279. Das aus Nonylalkohol durch gasförmigen Jodwasserstoff dargestellte Nonyljodid wurde wie oben gereinigt und enthielt dann 49.88 pCt. Jod, während sich für die Formel $C_9H_{19}J$ = 49.90 pCt. Jod berechnen. Es bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 15 mm bei 117° siedet und das specifische Gewicht d_0 = 1.3052; d_{16} = 1.2874 besitzt. Natrium wirkt heftig auf dasselbe ein, wobei sich fast ausschliesslich Dinonyl bildet, welches mühelos sofort rein erhalten wird. Das Dinonyl enthielt 85.15 pCt. Kohlenstoff und 15.21 pCt. Wasserstoff in Uebereinstimmung mit der Theorie: für $C_{18}H_{38}$ berechnen sich 85.04 pCt. Kohlenstoff und 14.96 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs liegt genau bei 28°, der Siedepunkt unter 15 mm bei 181.5°; das Volumgewicht des eben geschmolzenen Körpers war d_{28} = 0.7766. Die Uebereinstimmung der Eigenschaften des Dinonyls mit denen des Normaloctadecans aus Stearinsäure [2]) ist also eine vollkommene und an der Identität beider Präparate kein Zweifel:

	Dinonyl, identisch mit	Normaloctadecan
Schmelzpunkt	28°	28°
Siedepunkt unter 15 mm	181.5°	181.5°
Specifisches Gewicht (flüssig) . .	d_{28} = 0.7766	d_{28} = 0.7768

[1]) Diese Berichte XVI, 1715.

[2]) Diese Berichte XV, 1703.

Die wiederholte Darstellung des Normalhexadecans bot einiges Interesse, da für dieses Paraffin die Schmelzpunktsangaben sehr verschiedene sind, ohne dass sich hierfür ein genügender Grund finden liesse. Es schmolz nämlich nach Eichler[1]) ein Präparat aus Quecksilberdioctyl bei 14°; das von mir aus Palmitinsäure sowohl, wie aus normalem Hexadecylalkohol erhaltene Hexadecan schmolz übereinstimmend bei 18°[2]); Sorabji hat dann dasselbe nochmals aus gewöhnlichem Cetyljodid dargestellt (l. c.) und beobachtete den unscharfen Schmelzpunkt 18—20°; Lachowicz[3]) notirt 19—20°; Zincke[4]), der freilich nur ein Nebenproduct in Händen hatte, giebt 21° an. — Ich habe den Versuch des letzteren mit den zur Gewinnung reinen Dioctyls nöthigen Abänderungen, also wieder in der oben beschriebenen Art, wiederholt. Es wurde dazu Octyljodid aus Heracleumölalkohol benutzt, welches durch öfteres Rectificiren im luftverdünnten Raume möglichst gereinigt worden war und unter 15 mm vollständig bei 99° überging. Das specifische Gewicht dieses Präparats war $d_0 = 1.355$; $d_{16} = 1.337$ (Zincke beobachtete $d_{16} = 1.338$). Die Einwirkung des Natriums auf das Jodid verläuft rasch und energisch; zuletzt wurde wiederum unter Vermeidung von Luftzutritt im Oelbad auf ca. 150° erwärmt. Das gebildete Hydrocarbür, durch zweimalige Rectification im luftverdünnten Raume isolirt, war vollkommen farb- und geruchlos und enthielt 84.95 pCt. Kohlenstoff und 15.25 pCt. Wasserstoff, während die Formel des Dioctyls, $C_{16}H_{34}$, = 84.96 pCt. Kohlenstoff und 15.04 pCt. Wasserstoff verlangt. Wie vorauszusehen, erwies sich der Körper als identisch mit dem normalen Hexadecan: nach dreimaliger Umkrystallisation aus Alkohol variirte der Schmelzpunkt nur von 18—18.3°, der Siedepunkt lag unter 15 mm bei 157.5° (Thermometer im Dampf) und das specifische Gewicht des flüssigen Dioctyls war $d_{18.3} = 0.7754$. Die vorstehenden Zahlen sind somit als die richtigsten Constanten für das normale Hexadecan, $C_{16}H_{34}$, anzusehen. Man hat:

	Dioctyl, identisch mit	Normalhexadecan
Schmelzpunkt	18.2—18.3°	18°
Siedepunkt unter 15 mm	157.5°	157.5°
Specifisches Gewicht (flüssig) . .	$d_{18.3} = 0.7754$	$d_{18} = 0.7754$

[1]) Diese Berichte XII, 1882.
[2]) Diese Berichte XV, 1702; XVI, 1722.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 220, 181.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 152, 15.

Die Reduction von Aldehyden vermittelst Zinkstaub und Eisessig verdient bei den höheren Homologen des Formaldehyds den Vorzug vor derjenigen durch Natriumamalgam wegen ihrer Ausführbarkeit in beliebig grossem Maassstab und des geringen Arbeitsaufwandes, den sie erfordert. Wie bereits angegeben [1]), lässt sich so auch normaler Heptylalkohol mit besonderer Leichtigkeit aus Oenanthol gewinnen. Das Reactionsproduct wird in diesem Falle zweckmässig mit Wasserdampf übergetrieben und so der Heptylalkohol sehr bald rein erhalten. Letzteren führt man zur Bereitung von Diheptyl zunächst in Normalheptyljodid über und behandelt dieses mit Natrium. Der resultirende Kohlenwasserstoff gab bei der Verbrennung 84.59 pCt. Kohlenstoff und 15.21 pCt. Wasserstoff, statt der für $C_{14}H_{30}$ berechneten 84.85 pCt. Kohlenstoff und 15.15 pCt. Wasserstoff. Er schmolz bei 5.4—5.5° (nur durch Rectificiren gereinigt) und siedete unter 15 mm bei 129.5°. Das specifische Gewicht des flüssigen Diheptyls war $d_{5.4} = 0.7738$. Die Zusammenstellung dieser Beobachtungen mit den für Tetradecan aus Myristinsäure [2]) gemachten zeigt zur Genüge die Identität der beiden Körper:

	Diheptyl, identisch mit	Normaltetradecan
Schmelzpunkt	5.4—5.5°	ca. 4.5°
Siedepunkt unter 15 mm	129.5°	129.5°
Specifisches Gewicht (flüssig) . .	$d_{5.4} = 0.7738$	$d_{5.4} = 0.7747$

Sobald es sich um die Darstellung der höheren Normalparaffine in etwas grösserem Maassstabe handelt, ist die Einwirkung von Natrium auf normalprimäre Alkyljodide, wo diese leicht zugänglich sind, als beste Methode zu empfehlen. — Weniger günstig ist in vielen Fällen das Ergebniss, wenn man Gemische von Alkyljodiden verwendet; auch mag schliesslich noch erwähnt werden, dass metallisches Natrium auf die secundären Alkyljodide ungleich schwieriger einwirkt, als auf die primären. — Ich gedenke später auf die Gründe zurückzukommen, welche mich bestimmten, der Reindarstellung der übrigens wohl allgemein interessirenden Grenzkohlenwasserstoffe eine so andauernde Sorgfalt zu widmen, wie dieses geschehen ist.

Basel, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte XVI, 1723.
[2]) Diese Berichte XV, 1700.

466. Ph. Brunner: Ueber die Biundecylensäure.

(Eingegangen am 9. August.)

Ueber die Natur des eigenthümlichen Polymerisationsproductes der Undecylensäure, welches F. Krafft und Ph. Brunner beim starken Erhitzen dieser Säure erhielten[1]), haben einige weitere, auf Veranlassung von Hrn. Prof. F. Krafft angestellte Versuche den erwünschten Aufschluss gegeben.

Hierzu ist nur vorauszuschicken, dass die Undecylensäure selbst auf Grund ihres gleich bei der Auffindung beobachteten Verhaltens — sie wird durch Salpetersäure schon bei niedrigen Temperaturen zu Sebacinsäure oxydirt, durch Schmelzen mit Kalihydrat bei hoher Temperatur in Normalnonylsäure und Essigsäure umgewandelt[2]) — in rationeller Formulirung wohl kaum anders als

$$CH_2 : CH . (CH_2)_8 . CO_2H$$

geschrieben werden kann. Zu derselben, bei gelegentlicher Verwendung der Substanz im hiesigen Laboratorium stets festgehaltenen Schreibweise, gelangte unlängst auch Hr. W. H. Perkin sen. durch eine physikalische Untersuchung der Undecylensäure. — Diese Säure siedet unter 15 mm bei 165°, unter 100 mm bei 213.5°, unter 760 mm bei 275° (uncorr.).

Die Biundecylensäure ist, wie bereits früher angegeben wurde, ein aus schwachem Weingeist in der Kälte wohl krystallisirender Körper, schmilzt bei 29—30° und siedet unter 15 mm bei 275°. Die Elementaranalyse führte zur Zusammensetzung $(C_{11}H_{20}O_2)_n$ und die Lage des Siedepunktes zeigt, dass die empirische Formel zu verdoppeln ist und somit der Biundecylensäure die Molekularformel $C_{22}H_{40}O_4$ zukommt. Wie die Analyse des Silbersalzes ferner darthat, erscheint die Säure als eine einbasische.

Beim fortgesetzten Studium dieses Körpers wurde zunächst der letztgenannte Punkt durch die Analyse des Baryum- und Calciumsalzes mit Sicherheit festgestellt. Das Baryumsalz fällt in der Kälte aus einer verdünnten ammoniakalischen Lösung der Biundecylensäure auf Zusatz von Chlorbaryumlösung aus.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ba$
Ba	15.62	15.71 pCt.

Das Calciumsalz wurde in entsprechender Weise dargestellt.

	Gefunden	Ber. für $(C_{22}H_{39}O_4)_2Ca$
Ca	5.28	5.17 pCt.

[1]) Diese Berichte XVII, 2985.

[2]) F. Krafft und F. Becker, Diese Berichte X, 2034; XI, 1412.

Mit überschüssigem Brom bildet die Biundecylensäure ein Additionsproduct, das nach passender Reinigung ein fast farbloses Oel war. Eine Brombestimmung wurde ausgeführt:

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{40}Br_2O_4$
Br	29.88	30.30 pCt.

Daraus folgt, dass das vorliegende Bromproduct durch Vereinigung eines Moleküls Brom mit einem Molekül Biundecylensäure entstanden und demnach in der letzteren mit grosser Wahrscheinlichkeit nur eine »Doppelbindung« anzuehmen ist.

Wenn man die Biundecylensäure im Einschmelzrohr mit Kalilauge auf 120—130° erhitzt, hierauf ansäuert, mit Aether aufnimmt und den ätherischen Auszug der Destillation unterwirft, so beobachtet man, dass ungefähr ein Drittel der Gesammtmenge bei 15 mm Druck zwischen 160—190° übergeht und für den Rest das Thermometer ohne bemerkbare Einstellung allmählich bis auf 270° steigt. Die zwischen 160—190° übergehende Fraction wurde der Hauptmenge nach als Undecylensäure erkannt (Siedetemperatur unter 15 mm bei 164—165°), aus dem höhersiedenden konnte dagegen vor der Hand kein zweites Spaltungsproduct isolirt werden.

Die vorstehenden Beobachtungen über die Biundecylensäure legten die Auffassung nahe, dass der Körper als esterartige Verbindung zu schreiben sei und sich aus zwei Molekülen Undecylensäure nach folgendem Schema bilde:

$$CH_2:CH.(CH_2)_8.CO.O.H$$
$$CH_2:CH.(CH_2)_8.CO.O.H$$
$$= CH_2:CH.(CH_2)_8.CO.O.(CH_2)_{10}.CO.O.H,$$

mithin als eine Undecylenoxyundecylsäure oder Undecylenoxylundecylsäure aufzusassen sei. Körper von ähnlicher Zusammensetzung sind mehrfach dargestellt worden. Zuerst wurde von Wurtz[1]) aus α-Chlorpropionsäureäthylester und Kaliumbutyrat der Buttermilchsäureäthylester erhalten: $CH_3.(CH_2)_2.CO.O.CH(CH_3).CO.O.C_2H_5$. Als weitere Beispiele derartiger ätherificirter Oxysäuren mögen noch genannt werden: die Essigglycolsäure (Acetoxylessigsäure), $CH_3.CO.O.CH_2.CO_2H$, resp. deren Ester[2]); die Essigmilchsäure (Acetoxylpropionsäure[3]), $CH_3.CO.O.CH(CH_3).CO_2H$ u. s. f. Eine der allgemeinsten Darstellungsweisen solcher Substanzen, resp. deren Ester, beruht auf der Wechselwirkung von halogensubstituirten Säuren resp. Estern mit einem Salz derselben, oder auch einer anderen Säure,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 142, 235.

[2]) Heintz, Ann. Chem. Pharm. 123, 325; Gal, 142, 370; Senff, 208, 270.

[3]) Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 125, 60.

Aus dieser Bildungsart ergiebt sich dann auch sofort die rationelle Formel irgend einer derartigen Verbindung.

Wie der Versuch zeigte, gelingt es in der That leicht, auch die freie Biundecylensäure, ähnlich wie die vorgenannten Verbindungen, aus undecylensaurem Silber und Monojodundecylsäure darzustellen, im Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_{19}.CO_2Ag + C_{10}H_{20}J.CO_2H = C_{10}H_{19}.CO_2.C_{10}H_{20}.CO_2H + AgJ.$$

Zur Ausführung dieses Processes wurde zunächst Jodundecylsäure, $C_{10}H_{20}J.CO_2H$, bereitet durch Einleiten von Jodwasserstoffgas in verflüssigte Undecylensäure bis zu deren vollständiger Sättigung. Die beiden Körper verbinden sich unter anfänglich starker Wärmeentwickelung zu Monojodundecylsäure, einer farblosen, krystallinischen, bei 24° schmelzenden Substanz. Das gereinigte Product wurde analysirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{21}JO_2$
J	40.58	40.71 pCt.

Beiläufig mag hier bemerkt werden, dass sich die Undecylensäure auch noch mit Bromwasserstoff ziemlich leicht zu einem bei 35° schmelzenden Körper von Zusammensetzung (gefunden 29.8 pCt. Brom) und Eigenschaften einer Monobromundecylsäure, $C_{11}H_{21}BrO_2$, vereinigt. — Die Jodundecylsäure ist ein äusserst reactionsfähiger Körper, der für sich oder besser in ätherischer Lösung schon in der Kälte mit undecylensaurem Silber unter Abscheidung von Jodsilber reagirt. Von letzterem wurde die ätherische Lösung abfiltrirt, der Aether abgedunstet und der Rückstand destillirt. Unter 15 mm siedete ein bedeutender Theil bei 165° und wenig höher, dann jedoch stieg der Quecksilberfaden plötzlich und das Thermometer stellte sich für den Rest zwischen 274—276° ein. Dieser Theil zeigte bei der nochmaligen Rectification unter 15 mm einen Siedepunkt von 274—275°, erstarrte beim Abkühlen und hatte dann den Schmelzpunkt 29—30°. Die Analyse dieses Productes, das den Charakter einer Säure besass, sowie seines Silbersalzes wurde ausgeführt.

In der freien Säure gefunden		Ber. für $C_{22}H_{40}O_4$
C	71.53	71.74 pCt.
H	10.97	10.87 »

Im Silbersalz gefunden		Ber. für $C_{22}H_{39}AgO_4$
Ag	22.92	22.74 pCt.

Das synthetische Präparat aus Jodundecylsäure und undecylensaurem Silber ist demnach mit der aus Undecylensäure durch Polymerisation in der Wärme direct entstandenen Biundecylensäure identisch. Wenn nun auch unter Zugrundelegung der obigen Undecylensäureformel die Bildung von zwei isomeren Jodundecylsäuren bei der Jodwasserstoffaddition denkbar ist, so hat doch wohl allen Analogien

nach die oben beschriebene Substanz die Formel $CH_2J.(CH_2)_9.CO_2H$ und in diesem Falle, dessen sicherer Nachweis sich beim weiteren Studium des Körpers gewiss leicht geben lassen wird, ist die Biundecylensäure, wie schon ihre obige unmittelbare Untersuchung wahrscheinlich machte, zu schreiben:

$$CH_2 : CH.(CH_2)_8.CO.O.(CH_2)_{10}.CO_2H.$$

Somit muss das weiter oben für die Bildung der Verbindung aus zwei Molekülen Undecylensäure angegebene Schema als ein zutreffender Ausdruck der Thatsachen betrachtet werden.

Manche Additionen, wie z. B. die Vereinigung von Schwefelsäure mit Aethylen zu Aetherschwefelsäure, beruhen auf einem theilweise ähnlichen Vorgang. Umgekehrt zerfallen Ester unter dem Einfluss der Hitze unter Umständen in je ein Molekül Säure und Olefin, wie dies neuerdings besonders für die bequeme Darstellung der höheren Olefine[1]) verwerthet worden ist. Man hat so beispielsweise die Spaltung des Hexadecylpalmitats (Wallrath's) in Palmitinsäure und Hexadecylen:

$$CH_3.(CH_2)_{14}.CO.O.CH_2.CH_2.(CH_2)_{13}.CH_3$$
$$= CH_3.(CH_2)_{14}.CO.O.H + CH_2 : CH.(CH_2)_{13}.CH_3.$$

Nach dem starken Erhitzen der Undecylensäure hat sich, wie schon früher (l. c.) mitgetheilt wurde, nicht nur Biundecylensäure gebildet, sondern es bleibt beim Abdestilliren noch ein nicht flüchtiges, kautschukähnliches Product im Rückstand, dem Anscheine nach eine Polyundecylensäure. Die für die Darstellung erforderliche hohe Temperatur hat dies Product indessen schon merklich alterirt, wie der für reine Polyundecylensäure zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt und die durch Aetherextraction nicht ganz zu beseitigende Färbung darthun.

Dieselbe äussere Beschaffenheit wie das letztgenannte Product besitzt der bekannte, von mehreren Chemikern wiederholt ganz resultatlos untersuchte Rückstand von der Ricinusöldestillation. Theils diese Aehnlichkeit, namentlich aber der Umstand, dass die Substanz als Spaltungsproducte unter entsprechenden Bedingungen genau diejenigen der Undecylensäure, nämlich Sebacinsäure oder Nonylsäure liefert, veranlassten (l. c.) zur Annahme, der eine Analyse auch nicht widersprach, dass bei dem merkwürdigen Polymerisationsprocess, welcher die Ricinusöldestillation so plötzlich beendigt, der Undecylensäure, einem der hauptsächlichsten Zersetzungsproducte, eine wesentliche Rolle zukomme. Allerdings vermuthlich nicht dieser ganz allein, denn die Analysen verschiedener Destillationsrückstände aus verschie-

[1]) F. Krafft, Diese Berichte XVI, 3018.

denem Material, das zudem sicherlich nicht immer gleichmässig erhitzt und gereinigt worden ist, stimmen, wie hervorgehoben wurde, wenig überein, fast noch weniger, als dies lediglich von der Empfindlichkeit der Substanz gegen die hohe Bildungstemperatur herrühren konnte. Die vorstehenden Versuche von Hrn. Ph. Brunner haben es nun ermöglicht, unsere damalige Auffassung zu bestätigen. — Durch energische mehrstündige Verseifung des kautschukähnlichen Körpers mit weingeistigem Kali im Autoclaven bei ca. 160° und nachherige Destillation der abgeschiedenen Säuren erhält man nämlich als erstes Destillationsproduct leicht zu reinigende Undecylensäure. Dieselbe erstarrte bei Zimmertemperatur grossblättrig krystallinisch, schmolz bei 24° und siedete unter 15 mm bei 165°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{20}O_2$
C	71.59	71.74 pCt.
H	11.10	10.87 »

Das Barytsalz dieser Säure hatte den Baryumgehalt des Baryumundecylenats. — Ausser der somit nachgewiesenen Undecylensäure enthielt das Verseifungsproduct dann noch eine ebenfalls flüchtige Säure, die unter 15 mm bei 230—240° überging, grossentheils erstarrte und ein Barytsalz mit 19.7 pCt. Baryum lieferte. Ein ähnliches, jedenfalls nicht leicht zu reinigendes Product findet sich neben Undecylensäure und Oenanthol auch im Rohdestillat des Ricinusöls vor, vermuthlich Säure mit 18 Kohlenstoffatomen. — Der grössere Theil des Verseifungsproductes, obwohl auch von ausgeprägt sauren Eigenschaften, war jedoch nicht ohne Zersetzung flüchtig und fragt es sich deshalb noch, ob die überhaupt sehr schwierig erfolgende Verseifung unter obigen Bedingungen unvollständig bleibt oder ob je nach Umständen auch andere Substanzen, wie Oenanthol, und ein weiterer Condensationsmechanismus ausser demjenigen, welcher die Biundecylensäure liefert, bei der Bildung des kautschukähnlichen Körpers mit in Betracht kommen. Immerhin ergiebt sich aus den bisherigen Beobachtungen das Hauptresultat, dass der Rückstand der Ricinusöldestillation seine Entstehung einem secundären Processe verdankt. — Die Untersuchung wurde vorläufig hier abgebrochen, da der Fortsetzung nunmehr die nöthige Grundlage, eine genauere Kenntniss des Ricinusoels als die zur Zeit verfügbare, gefehlt haben würde.

F. Krafft.

Basel, Universitätslaboratorium.

467. F. Herrmann: Ueber den Chinondihydroparadicarbonsäureester.

(Eingegangen am 9. August.)

Gestützt auf eigene Untersuchungen und im Hinblick auf bereits bekannte Reactionen hat Baeyer[1]) dem Succinylobernsteinsäureester die Constitution eines Diketohexahydrobenzoldicarbonsäureesters definitiv zugesprochen, während er das um zwei Wasserstoffatome ärmere Derivat des genannten Körpers als Dioxyterephtalsäureester, mithin als eine Hydroxylgruppen enthaltende Verbindung, auffasst, wie dies schon Geuther früher gethan hat.

Bei der auffallenden Analogie, welche die genannten Körper bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften zeigen, erscheint ein so wesentlicher Unterschied in ihrer Constitution wenig wahrscheinlich, und es mögen im Folgenden einige Argumente angeführt sein, welche für Analogie auch der chemischen Constitution der beiden Körper sprechen.

Ein solches Argument ergiebt sich bei näherer Betrachtung der Umwandlung des Succinylobernsteinsäureesters in das wasserstoffärmere Product bei Einwirkung von Brom. Der Umstand, dass in Alkohol suspendirter Succinylobernsteinsäureester bei Zugabe von Brom mit Leichtigkeit in Lösung geht, liess die Existenz eines leicht löslichen Bromadditionsproductes vermuthen, welches auf folgendem Wege auch wirklich erhalten werden konnte. Wird Succinylobernsteinsäureester in möglichst feiner Vertheilung (wie er durch Fällung vermittelst Kohlensäureanhydrids aus der wässrigen alkalischen Lösung erhalten wird) noch feucht in eiskaltem Wasser suspendirt und allmählich unter gutem Umschütteln Bromwasser hinzugegeben, so verschwindet die Farbe des Broms anfangs augenblicklich, bis endlich die wässrige Flüssigkeit bleibend eine gelbliche Färbung annimmt. Giebt man, noch ehe dieser Punkt erreicht ist, eine Quantität Aether hinzu, welche nicht genügt, den in Wasser suspendirten Körper zu lösen, so geht gleichwohl eine grosse Menge desselben beim Durchschütteln in die ätherische Schicht über und zwar bedeutend mehr als der Löslichkeit des Succinylobernsteinsäureesters entspricht.

Die ätherische Lösung ist farblos und hinterlässt nach dem Verdunsten bei unter dem Eispunkt gelegener Temperatur grosse, gut ausgebildete, farblose Krystalle. Dieselben sind äusserst unbeständig; sie werden allmählich (schnell bei steigender Temperatur) gelb und bedecken sich mit Tropfen, in denen Bromwasserstoffsäure nachzuweisen ist. Diese Unbeständigkeit macht eine sichere Analyse der

[1]) Diese Berichte XIX, 423.

Substanz unmöglich. Es wurde jedoch versucht, die Menge von Brom zu bestimmen, welche von einer gewogenen Quantität des in eiskaltem Wasser suspendirten Succinylobernsteinsäureesters aufgenommen werden kann. Die Gelbfärbung der Flüssigkeit trat schon nach Eintragung einer Menge titrirten Bromwassers ein, welche $^3/_4$ der nach der Gleichung $C_{12}H_{16}O_6 + Br_2 = C_{12}H_{16}O_6Br_2$ berechneten Quantität betrug. Die Gelbfärbung der Flüssigkeit, deren Eintritt eine sehr ungenaue Indication ist, rührt nicht von freiem Brom, sondern offenbar von Zersetzungsproducten her, welche ihre Entstehung der ungleichmässigen Wirkung des Broms auf den in Wasser nicht gelösten, nur suspendirten Körper verdanken. In der That gelang es nach dem Ausschütteln mit ungenügenden Quantitäten Aethers, unverändert gebliebenen Succinylobernsteinsäureester in beträchtlicher Menge nachzuweisen. Ist nun auch der analytische Nachweis, dass das erhaltene Bromadditionsproduct das der obigen Gleichung entsprechende ist, nicht ausgeführt worden, so dürfte doch über die Richtigkeit dieser Ansicht kaum ein Zweifel bestehen, da das bei so niedriger Temperatur entstehende Zersetzungsproduct, der Chinondihydroparadicarbonsäureester, mit aller Sicherheit nachgewiesen wurde.

Das beschriebene Bromadditionsproduct gehört seinen Eigenschaften nach nicht zu der Klasse von Körpern, welche als Molekularverbindungen von Brom und gesättigten Substanzen von Schützenberger [1]) beschrieben worden sind, es ist vielmehr als eine wirklich atomistische Verbindung aufzufassen. Bei Annahme der constanten Werthigkeit des Kohlenstoffatoms kann die Entstehung des Bromadditionsproductes nur dadurch erklärt werden, dass je eine Valenz der Sauerstoffatome in den beiden Carbonylgruppen des Succinylobernsteinsäureesters gelöst wird und zwar am wahrscheinlichsten durch den Antritt des Bromatomes selbst. Durch diese Annahme findet die Unbeständigkeit des Körpers, mit welchem ein von Sarauw [2]) beschriebenes Isomeres des Dibromhydrochinons in Vergleich gezogen werden kann, genügende Erklärung. Dass bei der unter Bromwasserstoffaustritt bei so niedriger Temperatur erfolgenden Umwandlung des Körpers eine so bedeutsame intramolekulare Umlagerung, wie sie die Entstehung des Dioxyterephtalsäureesters bedingt, eingetreten sei, ist eine Annahme, welche der inneren Begründung entbehrt.

Die Analogie der Constitution der in Rede stehenden Körper wird ferner wahrscheinlich gemacht durch die nachgewiesene Analogie der Constitution gleichartiger Derivate derselben. Hierher gehören die Metallverbindungen und die von Wedel beschriebenen Acetylderivate. Eine Ausnahme von dieser Regel bildet scheinbar das von

[1]) Vergl. Hell und Mühlhäuser: Diese Berichte XII, 727, 732, 735.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 209, 109.

Baeyer [1]) beschriebene Diimid des Succinylobernsteinsäureesters gegenüber dem als Amidokörper sich charakterisirenden Paradiamidoterephtalsäureester. Allein am angeführten Orte wird der Nachweis des Charakters der erstgenannten Verbindung als Imidokörper vermisst, und da sogar ebendaselbst die Möglichkeit einer eingetretenen Umlagerung zugegeben wird, so ist man berechtigt, die Wahrscheinlichkeit einer analogen Constitution auch für die stickstoffhaltigen Derivate der beiden Ester aufrecht zu erhalten. Die hier erwähnten Derivate erscheinen als Abkömmlinge von Hydroxylgruppen enthaltenden Körpern. Diejenigen des Succinylobernsteinsäureesters können bei Annahme der Constitution dieses Körpers als Diketonester nur in der Weise entstanden gedacht werden, dass bei der Einwirkung der betreffenden Reagentien eine Umlagerung der Atome im Sinne des Zustandekommens einer Hydroxylverbindung stattgefunden habe. Es ist durchaus nicht widersinnig anzunehmen, dass die analoge Umlagerung auch bezüglich des Moleküles des Chinondihydroparadicarbonsäureesters bei der Bildung der genannten Derivate stattfinde, wobei noch hinzuzufügen ist, dass diese Umlagerung dem mehr negativen chemischen Charakter des um zwei Wasserstoffatome ärmeren Moleküles entsprechend mit noch grösserer Leichtigkeit sich vollzieht, so dass der ursprüngliche Charakter des Körpers als Diketon in seinem Verhalten nicht mehr hervortritt.

Der Succinylobernsteinsäureester ist zu einer eigenthümlichen Gruppe von Körpern gehörig, deren Entdeckung und Charakterisirung wir Baeyer selbst verdanken. Diese Körper zeigen verschiedenen Reagentien gegenüber gewissermaassen eine Doppelnatur. Für den Chinondihydroparadicarbonsäureester ist die Existenz einer solchen Doppelnatur aus seinem Verhalten kaum nachzuweisen. Einzig und allein der Umstand, dass der Körper bei 140° mit Essigsäureanhydrid nicht reagirt, spricht gegen das Vorhandensein von Hydroxylgruppen in dem Moleküle desselben. Wird jedoch das eben erwähnte Verhalten im Verein mit der oben angeführten Entstehungsweise als maassgebend angesehen, so können wir auch diese Verbindung derselben Körpergruppe zuzählen, der seine Muttersubstanz angehört. C. Laar [2]) hat in zwei höchst bemerkenswerthen Abhandlungen die Verbindungen dieser Kategorie einer sehr eingehenden Betrachtung unterzogen und zur Erklärung des wechselnden Charakters derselben eine Hypothese aufgestellt, die er mit dem Namen der »Tautomerie« bezeichnet. Werden die von Laar aufgestellten Anschauungen als maassgebend angenommen, so ist die Discussion der Frage, ob die beiden in Rede stehenden Körper als Keton- oder Hydroxylverbin-

[1]) Diese Berichte XIX, 429.
[2]) Diese Berichte XVIII, 648; XIX, 730.

dungen zu betrachten sind, gegenstandslos, und beiden Verbindungen kommt eine analoge Constitution zu. Allein der Hypothese von Laar steht die Ansicht Baeyer's gegenüber, wonach die von Laar als »tautomer« bezeichneten Körper verschiedene wirklich bestehende Atomgruppirungen besitzen, welche dem stabilen oder labilen Zustande derselben entsprechen. Dieser Anschauung wird eine thatsächliche Grundlage verliehen, sobald ein als »tautomer« erkannter Körper in verschiedenen physikalischen Erscheinungsformen auftritt.

Dies ist nun bei dem Chinondihydroparadicarbonsäureester in ausgezeichneter Weise der Fall.

O. Lehmann[1]) hat die Entdeckung gemacht, dass der besprochene Körper in drei Modificationen auftreten kann. Aus der heissen Lösung des Körpers in Anilin krystallisiren zunächst farblose, wahrscheinlich dem asymmetrischen Krystallsysteme angehörende Blättchen, welche bei erfolgender Abkühlung ihre Form ändern und dabei eine grüne Körperfarbe annehmen. Die so entstehenden grünen, asymmetrischen Krystalle sind nicht stabil, sondern werden, wenn sie in Lösung mit den stabilen, rhombischen Krystallen des Körpers in Berührung kommen, von diesen allmählich aufgezehrt. Die von Lehmann entdeckte labile, farblose Modification des Körpers kann auch auf folgende Weise zur Erscheinung gebracht werden. Wird die Substanz zwischen grossen Uhrgläsern der Sublimation unterworfen, so erscheint die das obere Glas überziehende, krystallinische Kruste anfangs vollkommen farblos. Bei der Abkühlung und beim Reiben mit einem Glasstab nimmt die farblose Kruste deutlich gelbgrüne Färbung an. Bisweilen gelingt es, verhältnissmässig grosse, farblose Blätter zu erzielen, welche schon bei der geringsten Erschütterung unter Verlust ihrer Durchsichtigkeit grün werden. Während man die labile, grüne Modification als eine durch den Dimorphismus der Substanz bedingte Erscheinungsform zu betrachten hat, liegt der Gedanke nahe, die andere labile Modification, welcher ein so wesentliches Merkmal, wie das der Körperfarbe ist, fehlt, in ursächlichen Zusammenhang zu bringen mit einer von der gewöhnlichen abweichenden Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls, zumal da das chemische Verhalten die Möglichkeit einer solchen Annahme rechtfertigt. Die Entscheidung darüber, welche der beiden durch das Verhalten des Körpers angedeuteten Atomgruppirungen einer jeden der beiden Modificationen entspricht, ist nicht schwer zu treffen. Käme dem Chinondihydroparadicarbonsäureester die von Geuther zuerst aufgestellte und mit der inzwischen nothwendig gewordenen Abänderung von Baeyer bestätigte Molekularconstitution zu, so wäre dieser Körper (beziehungsweise die demselben zu Grunde liegende

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. X, 3; Ann. Phys. Chem. N. F. XXV, 173.

Säure) unter den überaus zahlreichen Derivaten des Benzols, welche von diesem Kohlenwasserstoff vermöge der Substituirung von Wasserstoffatomen durch Hydroxyl, Carboxyl (und Alkyl) sich herleiten, das einzige, dem eine Körperfarbe eigenthümlich ist. Von den zahlreichen Bemühungen verschiedener Forscher, den Zusammenhang der genannten Eigenschaft mit der Molekularconstitution zu ergründen, seien nur die Auseinandersetzungen erwähnt, welche bereits vor 18 Jahren von Gräbe und Liebermann [1]) gemacht worden sind. Der von den Genannten angenommenen Ursächlichkeit der Körperfarbe aller Chinonverbindungen könnte nach Maassgabe der modernen Erfahrung Widerspruch entgegengesetzt werden, allein der von denselben betonte Zusammenhang dieser Eigenschaft mit der Molekularconstitution muss auch heute anerkannt werden. In dem Moleküle sämmtlicher Chinone ist die Gruppe CO innerhalb eines ungesättigten Kohlenstoffatomcomplexes doppelt vorhanden. Die von Gräbe und Liebermann aufgestellte Gesetzmässigkeit, dass durch Wasserstoffaufnahme sämmtliche Chinone in farblose Körper übergeführt werden, erleidet gerade bei unserer Verbindung eine Ausnahme. Der durch diese Reaction entstehende Succinylobernsteinsäureester besitzt eine grüne, wenn auch schwach hervortretende Körperfarbe, und dieser Umstand dürfte ein weiterer Stützpunkt für die Auffassung auch dieses Körpers als Diketonverbindung sein. Die farblose, labile Modification des wasserstoffärmeren Derivates des Succinylobernsteinsäureesters hätten wir alsdann als den wahren Hydrochinonparadicarbonsäureester (welcher Name seiner Bedeutung nach mit Dioxyterephtalsäureester sich vollkommen deckt) anzusprechen.

Für die Annahme einer analogen Constitution des Succinylobernsteinsäureesters und seines wasserstoffärmeren Derivates spricht ferner der Umstand, dass beide Körper zu Mischkrystallen sich vereinigen. Dass in die asymmetrischen Mischkrystalle beider Körper nicht die farblose, sondern nur die grüne asymmetrische Modification des Chinondihydroparadicarbonsäureesters eingeht, hat O. Lehmann [2]) mit aller Schärfe erwiesen.

Ausserdem sind beide Ester durch Fluorescenz ihrer Krystalle und Lösungen ausgezeichnet. Diese Eigenschaft kommt normalen Derivaten des Benzols nur in sehr vereinzelten Fällen zu und lässt auf eine gewisse Anomalie [3]) des Sättigungsverhältnisses des dem Moleküle zu Grunde liegenden Kohlenstoffkernes schliessen.

---

[1]) Diese Berichte I, 106.

[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. X, 344.

[3]) Vergl. Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 215, 82.

Schon vor längerer Zeit sind die nahen Beziehungen, in welchen der Chinondihydroparadicarbonsäureester zum Chinon steht, erkannt worden. Diese mögen noch eine Ergänzung erfahren durch die vorläufige Mittheilung der Ergebnisse einer noch nicht zu völligem Abschluss gekommenen Arbeit. Wird der Ester in feingeriebenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt, so wird das Pulver unter Entwicklung von Bromwasserstoff weiss. Die Gewichtszunahme zeigt die Bildung des Körpers $(C_6H_2Br_2O_2)(COOC_2H_5)_2$ an. Dieses Dibromsubstitutionsproduct ist in heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt in grossen, farblosen, langgestreckten Prismen. Von Lösungen der Alkalihydrate wird es mit weingelber Farbe leicht aufgenommen. Die Flüssigkeit verändert sich schnell an der Luft, und aus derselben wird der Antheil des Esters, der der Verseifung entgangen ist, durch Säuren (jedoch nicht durch Kohlensäure) wieder ausgefällt. Bei längerem Verweilen im Bromdampfe nimmt das weiss gewordene Pulver unter weiterer Entwicklung von Bromwasserstoff gelbe Farbe an, ohne dass eine erhebliche Gewichtsänderung sich zeigt. Das neu entstandene Product kann von dem zuerst beschriebenen vermöge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol oder besser vermöge seiner Unlöslichkeit in verdünnter Alkalilauge getrennt werden. Aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bildet der Körper, welcher als Dibromchinonparadicarbonsäureester anzusprechen ist, glänzende, gelbe Nadeln. Auf die freie Chinondihydroparadicarbonsäure wirkt Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein. Wird jedoch die Substanz mit Wasser zu einem Brei verrieben, so erfolgt bei Einwirkung des Bromdampfes unter Aufblähen Kohlensäureentwicklung und das Endproduct der Einwirkung ist das Tetrabromchinon.

Wenn den hier angestellten Ueberlegungen Berechtigung zuerkannt wird, so ist kein zwingender Grund vorhanden, die Bezeichnung des wasserstoffärmeren Derivates des Succinylobernsteinsäureesters als Chinondihydroparadicarbonsäureester durch eine andere zu ersetzen.

Würzburg, den 5. August 1886.

468. F. Herrmann: Ueber Mischkrystalle.

(Eingegangen am 9. August.)

In einer Mittheilung über die Reduction des Chinondihydroparadicarbonsäureesters durch nascirenden Wasserstoff[1]) ist der Eigenschaft des Körpers mit dem Succinylobernsteinsäureester sich zu Mischkrystallen zu vereinigen gedacht. Da die Publicationen über diesen Gegenstand zerstreut und an wenig zugänglichem Orte befindlich sind, so möge hier eine kurze Zusammenfassung der hierüber angestellten Beobachtungen folgen.

Der Succinylobernsteinsäureester (im Folgenden mit S bezeichnet) kann leicht in gut ausgebildeten Krystallen des asymmetrischen Systemes[2]) erhalten werden, welche bei vollkommener Reinheit der Substanz eine ganz schwach grünliche Körperfarbe und hellblaue Fluorescenz zeigen. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 127°, seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv kirschroth gefärbt.

Der durch Einwirkung oxydirender Agentien aus dem genannten Körper entstehende Chinondihydroparadicarbonsäureester (im Folgenden mit C bezeichnet) krystallisirt in vollkommen ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systemes[3]), welche eine gelbgrüne Körperfarbe und hellblaue Fluorescenz zeigen[4]). Ihr Schmelzpunkt liegt bei 133°, und ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

Die zufällig gemachte Beobachtung, dass beim Umkrystallisiren von S (abgeschieden aus seiner Natriumverbindung, die bis zu constantem Gewicht dem Einflusse der atmosphärischen Luft ausgesetzt gewesen war) sich Krystalle bildeten, welche S und C gleichzeitig enthielten, war die Veranlassung dazu, Versuche über die Krystallisation aus gemischten Lösungen der beiden Körper anzustellen.

Bei dem nur wenig von einander verschiedenen Molekulargewichte (256 für S und 254 C) können ohne grossen Fehler gleiche

---

[1]) Diese Berichte XIX, 702.

[2]) Arzruni: Zeitschr. f. Krystallogr. I, 449.

[3]) Arzruni: Zeitschr. f. Krystallogr. X, 4.

[4]) Auf die vollkommene Reinigung des C ist behufs anzustellender Krystallisationsversuche die allergenaueste Sorgfalt zu verwenden. Dem aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure gefällten C haftet eine durch Umkrystallisiren nicht entfernbare gelb färbende Substanz an, welche in die unten beschriebenen asymmetrischen Mischkrystalle eingeht, denselben eine gelbe Färbung verleiht und deren Schmelzpunkt herabdrückt. Durch vorsichtige Sublimation des durch Kohlensäure gefällten Pulvers wird der C in vollkommen reinem Zustande erhalten.

Gewichtsmengen der beiden Körper als gleichen Anzahlen von Molekülen derselben entsprechend angenommen werden. Aus einer ätherischen Lösung von gleichen Gewichtstheilen S und C erhält man eine Krystallisation, die aus scharf unterscheidbaren asymmetrischen und rhombischen Krystallen besteht. Das Verhältniss der Mengen beider Krystallarten ist etwa 3 : 7. Obwohl die Formen dieser Krystalle mit denen der im entsprechenden System krystallisirenden, reinen Ingredientien überein zu stimmen scheinen, so erweisen sich dieselben doch als Mischkrystalle, welche S und C gleichzeitig enthalten. Bei einem anders gewählten Gewichtsverhältniss der Ingredientien, z. B. S:C = 2:1, erhält man ebenfalls asymmetrische und rhombische Mischkrystalle, welche den vorher beschriebenen in ihrer äusseren Erscheinung und ihrem Schmelzpunkt vollkommen gleichen, in diesem Falle aber in dem Mengenverhältniss von etwa 3 : 2 stehen. Wäre es möglich, die Scheidung der gewonnenen Krystalle in rhombische und asymmetrische quantitativ genau auszuführen, so liesse sich unter der Voraussetzung der Identität der aus verschieden zusammengesetzten Lösungen erhaltenen asymmetrischen Mischkrystalle unter einander, sowie der gleichzeitig entstandenen rhombischen unter einander der procentische Gehalt an S und C in beiden Arten von Mischkrystallen berechnen. Der Beweis für die angenommene Identität könnte erbracht werden dadurch, dass bei verschieden gewählten Mengen der Ingredientien die Mengen der entstehenden Mischkrystalle den aus ihrer gefundenen Zusammensetzung berechneten entsprechen. Die Trennung der entstehenden Mischkrystalle ist indessen nicht mit der zu obiger Rechnung erforderlichen Genauigkeit durchzuführen. Da die Bestimmung der Menge von Chinondihydroparadicarbonsäure, welche in den Mischkrystallen enthalten ist, wegen der nicht absoluten Unlöslichkeit dieser Säure auch nur mit geringer Genauigkeit sich ausführen lässt, so wurde zu einer rein empirischen Methode Zuflucht genommen.

Es wurde eine grosse Reihe von Krystallisationsversuchen angestellt, bei denen verschiedene möglichst einfache Mengenverhältnisse von S und C gewählt wurden. Es zeigte sich, dass einerseits eine gemischte Lösung von 8 Theilen S und 1 Theil C eine einheitliche asymmetrische Krystallisation, andererseits eine gemischte Lösung von 2 Theilen C und 1 Theil S eine einheitliche rhombische Krystallisation ergab. Bei allen den Krystallisationen, bei welchen das Mengenverhältniss S:C innerhalb der Grenzen 8 und $\frac{1}{2}$ gelegen war, traten beide Formen von Mischkrystallen neben einander auf. Alle Mischungen, bei denen $(S:C) > 8$ war, gaben einheitliche asymmetrische Krystallisationen, deren Schmelzpunkt mit steigendem Gehalt an S sich dem Schmelzpunkt des reinen S näherte, alle Mischungen, bei denen $(S:C) < \frac{1}{2}$ war, gaben einheitliche rhombische Krystallisationen, deren Schmelzpunkt mit steigendem Gehalt an C sich dem Schmelz-

punkt des C näherte. Alle asymmetrischen Mischkrystalle, herrührend aus Krystallisationen, bei welchen beide Formen neben einander auftraten, schmolzen bei 124.5°, der Schmelzpunkt aller rhombischen Krystalle aus nicht einheitlichen Krystallisationen war ebenfalls der gleiche und lag bei 127°. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Identität der Zusammensetzung aller gleichgestalteten Mischkrystalle aus gemischten Lösungen von S und C, in denen $8 > (S:C) > 1/2$ ist und die Annahme der Zusammensetzung $8S + 1C$ für die asymmetrischen und $1S + 2C$ für die rhombischen wird noch weiter erwiesen durch die Möglichkeit der Ueberführung der asymmetrischen Krystalle in rhombische durch berechnete Mengen von C und vice versa.

Die erwähnten Beobachtungen beziehen sich zunächst nur auf Lösungen der Ingredientien in Aether, für welches Mittel die Löslichkeit der beiden Ester bei gleichen Temperaturen nur sehr wenig verschieden ist. Doch haben Versuche ergeben, dass eine Trennung der Mischkrystalle in ihre Componenten beim Umkrystallisiren auch aus anderen Lösungsmitteln nicht eintritt. Das Ergebniss aller dieser Beobachtungen lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Gemischte Lösungen von S und C geben beim Verdunsten Krystalle, welche beide Componenten gleichzeitig enthalten.
2. Ist bei diesen gemischten Lösungen das Mengenverhältniss der Ingredientien zwischen den Grenzen $8 > (S:C) > 1/2$ eingeschlossen, so entstehen neben einander Krystalle des asymmetrischen und des rhombischen Systemes. Allen auf solche Weise erhaltenen asymmetrischen Krystallen kommt die Zusammensetzung $8S + 1C$ zu, ihr Schmelzpunkt liegt bei 124.5°, alle rhombische Krystalle haben die Zusammensetzung $1S + 2C$ und ihr Schmelzpunkt liegt bei 127°.
3. Die eben erwähnten asymmetrischen und rhombischen Krystalle bilden die Grenzglieder zweier isomorpher Reihen, von denen Vertreter erhalten werden, indem man die asymmetrischen Grenzkrystalle mit beliebigen Mengen von S, die rhombischen mit beliebigen Mengen von C zusammenkrystallisiren lässt.

Je höher der Gehalt an S oder an C in den Gliedern dieser isomorphen Reihen ist, desto mehr nähert sich ihr Schmelzpunkt dem der reinen Componenten.

Die Farbe der Mischkrystalle ist in Bezug auf ihre Intensität abhängig von ihrem Gehalt an C, so scheinen z. B. die rhombischen Grenzkrystalle bedeutend heller als C, die asymmetrischen dagegen bedeutend intensiver farbig als S.

Bezüglich der krystallographischen Beschaffenheit der Mischkrystalle hatte Hr. Professor Arzruni die Güte mitzutheilen, dass

dieselben vollkommen homogen erscheinen, und dass die Abweichungen der Kantenwinkelwerthe von entsprechenden der gleichgestalteten Componenten so gering sind, dass sie innerhalb der zulässigen Grenzen der Beobachtungsfehler sich bewegen.

Ein einfaches Mittel, die Mischkrystalle von den gleichgestalteten Krystallen der Componenten zu unterscheiden, beruht auf der Färbung, welche Eisenchlorid in den alkoholischen Lösungen derselben hervorbringt. Die kirschrothe Färbung, welche auf Zusatz des genannten Reagens in Lösungen des S entsteht, ist nämlich viel intensiver als die blaugrüne, welche bei gleicher Behandlung der C zeigt. So weicht z. B. die entstehende Färbung in Lösungen der asymmetrischen Grenzkrystalle, welche beiläufig 11 pCt. C enthalten, kaum merklich von der durch den reinen S veranlassten ab. Die Färbung in Lösungen der rhombischen Grenzkrystalle ist bei einem Gehalt von 66 pCt. C noch rothviolett. Die rhombischen Krystalle, welche aus einer gemischten Lösung von 10 Theilen C und 1 Theil S anschiessen, liefern eine violette Färbung, ja noch bei dem Verhältniss von 100 C auf 1 Theil S ist ein Stich in's Violette in der durch Eisenchlorid grün gefärbten Lösung der Mischkrystalle zu erkennen.

Vom Standpunkte der mikrokrystallinischen Forschung aus hat O. Lehmann[1]) die Existenz der beschriebenen Mischkrystalle bestätigt. Zugleich ist es diesem Forscher gelungen, eine wenigstens theilweise Erklärung der bemerkenswerthen Erscheinung zu finden, und zwar durch die Entdeckung der Thatsache[2]), dass der C ausser in seiner stabilen rhombischen auch noch in zwei labilen asymmetrischen Erscheinungsformen auftreten kann, von denen die farbige, grüne in die asymmetrischen Mischkrystalle eingeht.

Eine vollständige Erklärung der Erscheinung würde jedoch erst durch Auffindung einer labilen und zwar dem rhombischen Systeme angehörenden Erscheinungsform des S gegeben werden.

Lehmann zieht die Entstehung der beschriebenen Mischkrystalle in Vergleich mit der von ihm beobachteten Bildung von Mischkrystallen aus Salpeter und Ammoniumnitrat und aus Salpeter und Natriumnitrat, zu deren Erklärung er bei der nicht isomorphen Beschaffenheit der Componenten gleichfalls die Existenz labiler, anders gestalteter Erscheinungsformen der genannten Körper annimmt.

Eine ähnliche Bestimmung der Zusammensetzung der Grenzglieder isomorpher Reihen von Mischkrystallen wie im vorliegenden Falle hat Rammelsberg[3]) vorgenommen, indem er nachwies, dass Misch-

---

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. X, 341.
[2]) Zeitschr. f. Krystallogr. X, 3: Annal. Phys. Chem. N. F. XXV, 173.
[3]) Pogg. Annal. d. Phys. XCI, 321; Journ. prakt. Chem. LXII, 76.

krystalle von Eisen und Kupfervitriol von der Form des Kupfervitriols beim ersten Anschuss erst auftreten, wenn das Verhältniss der Mengen der beiden Körper in der gemischten Lösung mindestens 1 : 4 ist, und dass derartige Mischkrystalle auf 1 Aequivalent Eisenoxydul 18 Aequivalente Kupferoxyd enthalten.

---

469. Hans Cornelius und Benno Homolka: Ueber Hydrazoïne.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 9. August.)

Im 5. Heft der diesjährigen »Monatshefte« S. 191 veröffentlicht Hr. H. v. Perger eine Mittheilung »Ueber die Einwirkung von Acetessigäther und Acetondicarbonsäureäther auf Hydrazoverbindungen«. Dieser Umstand veranlasst uns folgende vorläufige Mittheilung über die — übrigens noch nicht abgeschlossene — Untersuchung einiger Condensationsproducte des Hydrazobenzols zu veröffentlichen.

Bereits vor längerer Zeit haben wir gefunden, dass sich Hydrazobenzol leicht einerseits mit den Aethern der Ketonsäuren z. B. mit Acetessigäther und Acetondicarbonsäureäther, andererseits mit Aldehyden zu schön krystallisirenden Verbindungen condensirt. Da nun Hr. von Perger die Condensationsproducte des Hydrazobenzols mit Acetessigäther und Acetondicarbonsäureäther zum Gegenstande seiner Untersuchungen gewählt hat, so beschränken wir uns darauf, die Condensationsproducte des Hydrazobenzols mit Aldehyden zu studiren.

Wir schlagen für diese neue Gruppe von Verbindungen den Namen Hydrazoïne vor und theilen im Nachfolgenden Darstellung und Eigenschaften des ersten Repräsentanten derselben, des »Benzhydrazoïns« mit.

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzt man ein Gemenge von 1 Molekül Hydrazobenzol mit sehr wenig mehr als einem Molekül Benzaldehyd im Oelbad so lange auf 120—150°, bis keine Wasserabspaltung mehr stattfindet, was man daran erkennt, dass eine herausgenommene Probe beim Uebergiessen mit Eiswasser sofort erstarrt. Hierauf destillirt man den überschüssigen Benzaldehyd im Wasserdampfstrom ab, löst das erhaltene Condensationsproduct in heissem Alkohol auf und versetzt heiss mit soviel Wasser, dass eben eine

schwache Trübung eintritt, worauf beim Erkalten das Benzhydrazoïn in schönen, bräunlichgelben, glänzenden Blättchen — bei langsamer Ausscheidung, sowie beim Krystallisiren aus dem überschmolzenen Zustande in langen Nadeln — vom Schmelzpunkt 55° auskrystallisirt.

Die Elementaranalyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_{19}H_{16}N_2$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.90	83.7 pCt.
H	5.89	6.0 »
N	10.29	10.4 »

Das Benzhydrazoïn entsteht demnach durch Vereinigung von 1 Molekül Hydrazobenzol mit 1 Molekül Benzaldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser; seine Constitution wird ohne Zweifel durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_6H_5 . CH<\begin{matrix}N . C_6H_5\\ N . C_6H_5\end{matrix}.$$

Von den übrigen bisher dargestellten Hydrazoïnen erwähnen wir:

Orthonitrobenzhydrazoïn — prachtvolle, gelbrothe Tafeln, bei 66° schmelzend.

Metamethylbenzhydrazoïn — rothgelbe Nadeln, die ziemlich lange überschmolzen bleiben; Schmp. 64°.

Orthooxybenzhydrazoïn — gelbbraune Täfelchen, Schmp. 58°.

Orthonitrozimmthydrazoïn — hellgelbe, bei 69° schmelzende Krystalle.

Furfurhydrazoïn — prachtvolle Nadeln, bei 59° schmelzend.

Mit der Untersuchung der Chinolinhydrazoïne sind wir beschäftigt.

Das weitere Studium der Hydrazoïne behalten wir uns vor.

---

470. Chr. Ris: Ueber das Thio-β-dinaphtylamin und einige Derivate desselben.

(Eingegangen am 9. August.)

Zahlreiche organische Substanzen entwickeln beim Erhitzen mit Schwefel bekanntlich Schwefelwasserstoff und gehen in geschwefelte Körper über.

Derart z. B. sind schon vor längerer Zeit ein Thioanilin und Thioparatoluidin[1]) dargestellt worden. Besonders glatt verläuft aber

[1]) Merz und Weith, Diese Berichte IV, 384.

die Schwefelung am Diphenylamin zum sehr wohl characterisirten Thiodiphenylamin [1]).

Ganz ähnlich wirkt nun der Schwefel auch auf das β-Dinaphtylamin [2]) ein. — Behufs der Darstellung von

$$\text{Thio-}\beta\text{-dinaphtylamin } C_{10}H_6{<}^{NH}_{S}{>}C_{10}H_6$$

wurden 10 Theile β-Dinaphtylamin und 2.4 Theile Schwefel (ber. 2.38 Theile) allmählich bis auf 250° erhitzt. Der Schwefel löste sich im geschmolzenen secundären Amin langsam auf, wobei dieses eine intensiv gelbgrüne Farbe annahm und sich lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelte. — Nach circa 10 Stunden hörte alle Reaction auf und habe ich das Erhitzen unterbrochen.

Die zu einer grauweissen, strahlig krystallinischen Masse erstarrte Schmelze wurde in viel warmem Benzol aufgenommen und, behufs Wegnahme von etwa noch intactem Schwefel, anhaltend mit Kupferpulver gekocht. Aus dem Filtrat schossen beim Erkalten nadlige Bildungen an, welche sich durch erneute Krystallisation wieder aus Benzol leicht vollständig reinigen liessen. Uebrigens war, soweit zu erkennen, schon die erste Krystallisation und sogar die erste Mutterlauge frei von Dinaphtylamin; letztere enthielt in nur geringer Menge dunkle, nicht krystallisirende Substanz, welche nicht näher untersucht wurde.

Wie die Elementaranalyse bewies, war der erwartete Thiokörper entstanden:

	Berechnet		Gefunden		
C_{20}	240	80.27	80.33	80.02	pCt.
H_{13}	13	4.35	4.67	5.07	»
N	14	4.68	—	—	»
S	32	10.70	—	11.03	»
	299	100.00.			

Das Thiodinaphtylamin krystallisirt sowohl aus warmem Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Cumol stets in schwach gelbgrün gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Von kochendem Benzol und namentlich Cumol wird es in bedeutender Menge, doch etwas schwieriger noch als das β-Dinaphtylamin aufgenommen; in Aether und Eisessig ist es verhältnissmässig reichlich löslich.

Der Thiokörper bräunt sich schwach gegen 232° und schmilzt bald darauf bei 236°. Hoch erhitzt entwickelt er, noch bevor er ins

---

[1]) Bernthsen, Diese Berichte XVI, 2897.

[2]) Bezüglich früherer Mittheilungen über Derivate des β-Dinaphtylamins siehe Ris und Weber, Diese Berichte XVII, 197; Ris ibidem XVII, 2029; XIX, 2016.

Kochen geräth, lebhaft Schwefelwasserstoff und verkohlt dann vollständig.

Von verdünnten Säuren wird das Thiodinaphtylamin nicht aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter violetter Farbe auf; letztere schlägt durch Spuren von Salpetersäure in eine tiefblaue um, welche Wasserbadtemperatur unabgeändert erträgt. Beim Eingiessen in Wasser färbt sich die blaue Lösung schmutzigroth, scheidet nach einigem Stehen röthlichgraue Flocken ab und wird schliesslich farblos.

Mit Pikrinsäure vereinigt sich das Thiodinaphtylamin zum

Pikrat, $C_{20}H_{13}NS \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Werden die beiden obigen Körper in heisser benzolischer Lösung zu gleichen Molekülen vermischt, so schiessen beim Erkalten ausser dunkeln Blättchen auch gelbe Nadeln an.

Dagegen entsteht bei Anwendung der doppelten Säuremenge ein homogener Brei aus dunkeln, fast schwarzen und glänzenden Krystallblättchen.

Der Pikrinsäuregehalt der mit Benzol gewaschenen, dann bei 100° getrockneten Krystalle stimmte auf die Eingangs angeführte Formel:

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	60.50	60.68 pCt.

Das Pikrat fängt bei etwa 256° zu schmelzen an und zersetzt sich fast im gleichen Augenblick unter lebhafter Gasentwicklung. In Alkohol, Aether, Benzol und Cumol ist es auch in der Wärme beinahe unlöslich.

Auf Anregung von Hrn. Prof. V. Merz versuchte ich das Thio-β-dinaphtylamin durch Entschweflung mit Kupfer in ein

β-Dinaphtylcarbazol, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!NH$

überzuführen.

Das innige Gemenge von 1 Theil der Thioverbindung mit 2 Theilen unmittelbar vorher im Leuchtgasstrom schwach ausgeglühtem Kupferpulver wurde in einer Retorte, unter Durchleiten von Kohlendioxyd, langsam erhitzt. Sobald das Thio-β-dinaphtylamin schmolz, stellte sich auch schon Schwärzung des Kupfers ein. Schliesslich, bei hoher Temperatur, destillirte ein gelbrothes Oel über, welches in der Vorlage zu einer glasartigen, spröden, schwach gelbrothen Masse erstarrte; in der Retorte hinterblieb eine ziemliche Menge Kohle.

Das Destillationsproduct, ungefähr 50 pCt. vom Gewicht der Thioverbindung ausmachend, löste sich leicht in heissem Benzol und schoss daraus in schwach gelblichen Nadeln an, welche durch erneute Krystallisation wieder aus Benzol rein erhalten wurden.

Nach Erwartung stimmte die Elementaranalyse auf ein Dinaphtylcarbazol oder also Dinaphtylimid, $(C_{10}H_6)_2NH$.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	89.89	89.51 pCt.
H_{13}	13	4.87	5.23 »
N	14	5.24	— »
	267	100.00.	

Das β-Dinaphtylcarbazol bildet nahezu farblose Nadeln bis Prismen, schmilzt bei 170°, löst sich nur schwer in Weingeist, ziemlich leicht in Eisessig, leicht in Aether und sehr leicht in warmem Benzol, aber so gut wie nicht in Petroläther. Alle Lösungen dieses Körpers und mehr wie andere die alkoholische zeigen intensiv blauviolette Fluorescenz.

Verdünnte Säuren nehmen das Carbazol nicht auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nahezu farblos gelöst. Zugesetzte Salpetersäurespuren bewirken Braunfärbung.

Pikrat des Dinaphtylcarbazols, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!NH \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischt man das Carbazol mit Pikrinsäure zu gleichen Molekülen in heisser Benzollösung, so bildet sich eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche rasch zu Büscheln vereinigte, derbe, nahezu schwarze Krystallnadeln ausscheidet.

Analysenergebniss:

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure . .	46.17	46.87 pCt.
Dinaphtylcarbazol	53.83	53.66 »

Das Pikrat schmilzt einheitlich bei 221°. In Alkohol, Aether und auch in Benzol ist es nahezu unlöslich. Durch Wasser wird es leicht zersetzt.

Acetyl-β-dinaphtylcarbazol, $\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ | \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\!\!>\!NC_2H_3O$.

Dinaphtylcarbazol wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas anhydrischem Natriumacetat längere Zeit unter Rückfluss erhitzt und dann die ursprünglich farblose, nun bräunlich gefärbte Lösung in überschüssige Sodalösung eingetragen, wobei sich eine grünliche, feste, spröde Masse ausschied. Diese ist aus heissem Benzol unter Zusatz von etwas Thierkohle um- und reinkrystallisirt worden.

Die Analyse stimmte auf monoacetylirtes Dinaphtylcarbazol.

	Berechnet		Gefunden		
C_{22}	264	85.44	84.84	85.47	pCt.
H_{15}	15	4.85	4.89	4.96	»
N	14	4.53	—	—	»
O	16	5.18	—	—	»
	309	100.00.			

Das Acetyl-β-dinaphtylcarbazol krystallisirt aus warmem Benzol in langen, zu Büscheln gruppirten, schwach gelblichen Nadeln. Schmelzpunkt 143°. In Aether und Alkohol ist es ziemlich schwer, in warmem Benzol leicht löslich.

Oxy-β-dinaphtylamin, $C_{10}H_6<^{NH}_{O}>C_{10}H_6$.

Anlässlich der beabsichtigten Darstellung von Dinaphtylcarbazol wurde einmal aus Versehen nicht völlig blankes, sondern oberflächlich oxydirtes Kupfer benutzt. Der im Uebrigen ganz gleich wie früher ausgeführte Versuch ergab eine vom Dinaphtylcarbazol verschiedene Substanz.

Dieso lässt sich nach mehrfacher Erfahrung zweckmässig wie folgt darstellen:

Thio-β-dinaphtylamin wird mit überschüssigem und in Folge oberflächlicher Oxydation schwärzlich aussehendem Kupfer unter Verschluss 2—3 Stunden auf 250—280° erhitzt. Man kocht dann die schwarze, poröse Reactionsmasse anhaltend mit viel Benzol aus und filtrirt die erhaltene dunkelgrüne Lösung vom Schwefelkupfer und Kupfer ab. Dieselbe scheidet beim Erkalten feine, gelbe Krystallwärzchen aus, welche zuerst etwas unterhalb 300°, aber bei wiederholter Krystallisation, neuerdings aus Benzol, bei 301° schmolzen und diesen Schmelzpunkt nicht mehr ändern. Das Präparat erwies sich als schwefelfrei.

Aus der dunklen Mutterlauge der ersten Krystallisation lässt sich etwas Dinaphtylcarbazol abscheiden; sie enthielt überdies in nicht unerheblicher Menge harzige, unkrystallinische Substanz, auf deren Untersuchung verzichtet wurde.

Versuche, um den vom Dinaphtylcarbazol verschiedenen Körper aus dem Thio-β-dinaphtylamin mit reinem Kupferoxyd, Kupferoxydul, Zinkoxyd oder Quecksilberoxyd darzustellen, blieben erfolglos.

Die Elementaranalyse zeigte übrigens, dass das Thio-β-dinaphtylamin seinen Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht hatte und also in ein Oxy-β-dinaphtylamin[1]) übergegangen war.

[1]) Ob sich auch andere, dem β-Dinaphtylcarbazol und Oxy-β-dinaphtylamin analoge Körper in gleicher Weise darstellen lassen, soll untersucht werden.

V. Merz.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	84.81	84.73 pCt.
H_{13}	13	4.59	4.69 »
N	14	4.95	— »
O	16	5.65	— »
	283	100.00.	

Das Oxy-β-dinaphtylamin bildet ein citronengelbes Krystallpulver, dessen Schmelzpunkt bereits mitgetheilt wurde und welches bei hoher Temperatur nicht ohne geringe Zersetzung destillirt. In Alkohol, Aether oder Eisessig ist es wenig, auch in kochendem Benzol nur ziemlich spärlich, aber in kochendem Cumol reichlich löslich.

Von concentrirter Schwefelsäure wird der Oxykörper unter tief brauner Farbe leicht aufgenommen. Mit Pikrinsäure scheint er keine Verbindung zu bilden.

Acetyloxy-β-dinaphtylamin, $C_{10}H_6\begin{cases} N—C_2H_3O \\ O \end{cases}C_{10}H_6$.

Acetylchlorid wirkt auf das Oxy-β-dinaphtylamin in der Kälte nicht, auch beim Erhitzen nur langsam ein; um etwas rascher vollzieht sich die Reaction in Gegenwart von Cumol (Lösungsmittel).

Als kein Chlorwasserstoff mehr auftrat, habe ich das Cumol aus der erhaltenen braunen, öligen Flüssigkeit mit Wasser weggekocht; hierauf die rückständige gelbe, feste Substanz mit warmer Sodalösung extrahirt und schliesslich aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisirt.

Ich erhielt so gelbliche, kuglige, strahlige Bildungen vom constanten Schmelzpunkt 235°.

Nach Analysenbefund war die gewünschte Acetylverbindung entstanden.

	Berechnet		Gefunden
C_{22}	264	81.23	81.25 pCt.
H_{15}	15	4.61	4.95 »
N	14	4.31	— »
O_2	32	9.85	— »
	325	100.00	

Das acetylirte Oxy-β-dinaphtylamin löst sich fast gar nicht in Petroläther und Alkohol, mässig in Aether, ziemlich leicht in kaltem und leicht in warmem Benzol.

Meine Resultate sind in Kürze folgende:

Das β-Dinaphtylamin und Schwefel (berechnete Mengen) liefern bei Temperaturen bis 250°, ausser Schwefelwasserstoff, glatt auch ein

Thio-β-dinaphtylamin, $C_{10}H_6<^{S}_{NH}>C_{10}H_6$. Dieser Körper krystallisirt in licht gelbgrünen, büschlig gestellten Nadeln, schmilzt bei 236°, verkohlt beim starken Erhitzen. Löst sich in den üblichen Solventien noch weniger auf als das β-Dinaphtylamin. Seine violette Lösung in Schwefelsäure wird durch eine Spur Salpetersäure intensiv blau.

Pikrat, $C_{20}H_{13}NS.2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Glänzende, fast schwarze Krystallblättchen. Beinahe unlöslich. Schmelz- und Zersetzungspunkt circa 256°.

Durch Destillation mit Kupferpulver geht das Thio-β-dinaphtylamin über in ein

β-Dinaphtylcarbazol, $\begin{matrix}C_{10}H_6\\ |\\ C_{10}H_6\end{matrix}\!\!>\!NH$. Nahezu farblose Krystallnadeln. Schmelzpunkt 170°. Leicht löslich in warmem Benzol, in anderen Flüssigkeiten weniger löslich. Alle Lösungen fluoresciren intensiv blauviolett.

Pikrat, $(C_{10}H_6)_2NH.C_6H_2(NO_2)_3OH$. Derbe, beinahe schwarze Krystallnadeln. Schmelzpunkt 221°. Nahezu unlöslich.

Acetylverbindung, $(C_{10}H_6)_2N.C_2H_3O$. Schwach gelbliche Nadelbüschel. Schmelzpunkt 143°. Durchschnittlich mässig löslich.

Thio-β-dinaphtylamin und oberflächlich oxydirtes Kupfer (bei 280°) geben ein

Oxy-β-dinaphtylamin, $C_{10}H_6<^{O}_{NH}>C_{10}H_6$. Citronengelbes Krystallpulver. Schmilzt bei 301°. Destillirt unter geringer Zersetzung. Löst sich bei Siedhitze mässig in Benzol, reichlicher in Cumol.

Pikrat nicht erhalten.

Acetylverbindung, $C_{10}H_6<^{O}_{N-C_2H_3O}>C_{10}H_6$. Kuglige, strahlige Bildungen. Schmelzpunkt 235°. In Benzol und Aether gut löslich.

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

Preis brosch. M 28.80; gebd. M 32. Einbanddecken M. 2.—

Handbuch
der
Organischen Chemie
von
Dr. F. Beilstein,
Professor der Chemie am Technologischen Institute zu St. Petersburg.

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage in 3 Bänden.

Erscheint in Lieferungen zum Preise von M. 1.80.

Verlag von **Leopold Voss** in Hamburg (und Leipzig).

Dieses Handbuch enthält die Beschreibung sämtlicher organischen Verbindungen mit vollständigem Litteraturnachweis. Wie sehr ein solches Werk thatsächlich dem Bedürfnis entspricht, erhellt am besten daraus, daſs die in beträchtlicher Anzahl gedruckte erste Auflage desselben wenige Monate nach Ausgabe der letzten Lieferung vergriffen war.

Bei der Neubearbeitung hat der Herr Verfasser nicht nur den Text einer genauen Revision unterzogen, sondern auch das inzwischen kolossal angeschwollene Material völlig seinem Werk einverleibt. Um das Nachschlagen, auch unabhängig vom Register, möglichst zu erleichtern, ist das System des Werkes **total umgestaltet**. Die Einteilung in „Fettreihe“ und „aromatische Reihe“ bleibt bestehen, beide Teile sind aber möglichst analog zusammengestellt. Die früher allzu knappen Einleitungen zu den einzelnen Gruppen von Verbindungen, sowie die Übersichten der Reaktionen der Körper sind entsprechend erweitert und ergänzt. Alles, was zu einer genauen Kenntnis der Substanzen beiträgt, wie Schmelz- und Siedepunkt, spezifisches Gewicht, Löslichkeit u. s. w., sowie alle genauer untersuchten Umwandlungen und Reaktionen der Körper, sind vollständig wiedergegeben. Ebenso sind sämtliche Salze der Säuren und Basen aufgeführt, wie denn überhaupt der Verfasser es sich zur Aufgabe gemacht hat, keine **analysierte**

organische Verbindung zu übergehen. Auch die Darstellungsmethoden der Körper sind nach Gebühr berücksichtigt. Alle Angaben sind den Originalabhandlungen der Verfasser, soweit dieselben dem Herrn Verfasser zugänglich waren, entnommen. Die Citate, welche in der ersten Auflage wegen des zu ausgedehnten Gebrauchs von Abkürzungen (bloße Bezeichnung der Verfasser durch den Anfangsbuchstaben ihrer Namen, etc.) teilweise schwer verständlich waren, sind ausführlicher wiedergegeben.

Durch die zahllosen Zusätze, namentlich aber durch die Einführung einer **neuen Anordnung des Stoffes**, erscheint das Werk in seiner zweiten Auflage als ein **völlig umgearbeitetes**. Unterstützt durch den Rat und die Beiträge zahlreicher Fachgenossen hofft der Herr Verfasser in der neuen Auflage dem chemischen Publikum ein Werk zu liefern, welches möglichst allen geäußerten Anforderungen entspricht.

Die Vorarbeiten sind soweit gediehen, daß der Druck des Werkes ohne Unterbrechung erfolgen kann.

Das Werk wird 3 Bände bilden, welchem je ein Interims-Register beigegeben wird; am Schlusse des Ganzen erscheint ein **Gesamt-Register**.

Die Ausgabe erfolgt in Lieferungen von 5 Bogen, zum Preise von M. 1.80. Alle 3 bis 4 Wochen erscheint eine Lieferung. Durch den, in Ansehung des großen Formates, Lex. 8., und des sehr kompendiösen Druckes, beispiellos niedrig gestellten Preis hofft die Verlagsbuchhandlung den weitesten Kreisen die Anschaffung zu ermöglichen.

Hamburg, Oktober 1884.

Hohe Bleichen 18.

Leopold Voss.

Aus dem Verlage von Leopold Voss in Hamburg

bestellt der Unterzeichnete

bei der Buchhandlung .....

Beilstein, Handbuch der organischen Chemie. 2. Aufl.
Lieferung 1 u. ff.

Betrag ist nachzunehmen; folgt anbei; folgt gleichzeitig durch Postanweisung; ist in Rechnung zu stellen.

Ort u. Datum.	Wohnung.	Name.
.....	.....	.....

471. R. Nietzki und J. Preusser: Ueber Amidoderivate von Chinon und Hydrochinon.

(Eingegangen am 11. August.)

Vor längerer Zeit hat der Eine von uns das bereits früher von Strecker aus dem Dinitroarbutin erhaltene Dinitrohydrochinon durch Nitriren des Diacetylhydrochinons und Abspalten der Acetylgruppen dargestellt. [1])

Versuche, das Diamidohydrochinon durch Reduction dieses Körpers zu gewinnen, scheiterten an der leichten Oxydirbarkeit dieser Base. Entzinnt man die durch Reduction des Dinitrohydrochinons mit Zinnchlorür erhaltene farblose Lösung mit Schwefelwasserstoff, so tritt beim Abdampfen des Filtrats meist eine völlige Zersetzung des gebildeten Diamins ein. In letzter Zeit gelang es uns, das Diamidohydrochinon wenigstens in Form seines Chlorhydrats rein darzustellen.

Dinitrohydrochinon oder einfacher das Diacetylderivat desselben (dieses spaltet bei der Reduction die Acetylgruppen vollständig ab) wurde in ein erwärmtes Gemisch von Zinnchlorür, Salzsäure und Zinn eingetragen, und nach vollständiger Reduction die entstandene ziemlich farblose Lösung mit Salzsäuregas gesättigt.

Nach einigem Stehen krystallisirt das salzsaure Diamidohydrochinon in Gestalt farbloser Nadeln aus. Durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure, wobei zur Verhinderung der Oxydation etwas Zinnchlorür zugegeben wurde, konnte dasselbe rein erhalten werden. Es wurde durch Abwaschen mit Salzsäure von anhaftendem Zinn befreit und über Schwefelsäure und Aetzkalk im Exsiccator getrocknet.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2(HCl)_2.$$

	Berechnet für $C_6H_{10}N_2O_2Cl_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	33.80	34.09	34.12	—	pCt.
H	4.70	5.18	5.42	—	»
Cl	33.33	—	—	33.03	»

Das Salz ist in Wasser äusserst leichtlöslich, schwerlöslich in concentrirter Salzsäure. Die aus demselben in Freiheit gesetzte Base färbt sich an der Luft durch Oxydation schnell dunkelbraun. Eine ähnliche Färbung bewirkten Oxydationsmittel wie Eisenchlorid oder Platinchlorid. Bisher gelang es nicht, ein gut charakterisirtes Oxydationsproduct daraus zu gewinnen. Ebensowenig haben Versuche,

---

[1]) R. Nietzki, diese Berichte II, 470.

die Amidogruppen durch Hydroxyle zu ersetzen und so zum Tetraoxybenzol zu gelangen, bisher ein Resultat ergeben.

Erhitzt man das Salz mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron, so findet eine heftige Reaction statt. Das mit Wasser verdünnte Product scheidet bei längerem Stehen, besonders wenn man die Flüssigkeit mit Aether schüttelt, einen krystallinischen Körper aus, welcher durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, je nach der Concentration der Flüssigkeit, in Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 216° erhalten wurde.

Die Substanz ist farblos, löst sich wenig in Wasser und Aether, leicht in Alkohol und Eisessig.

Die Analyse zeigte, dass hier ein Tetraacetylderivat des Diamidohydrochinons vorlag.

	Berechnet für $C_6H_2(OC_2H_3O)_2(NHC_2H_3O)_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	54.54	54.95	55.12	—	pCt.
H	5.19	5.67	5.66	—	»
N	9.09	—	—	9.18	»

Interessant ist das Verhalten des Körpers gegen Alkalien. Uebergiesst man ihn mit verdünnter Alkalilauge, Ammoniak oder Natriumcarbonatlösung, so geht er in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich grün, und scheidet, wo sie mit Luft in Berührung kommt, gelbe schillernde Krystallnadeln aus. Durch Einblasen von Luft in die Flüssigkeit konnte eine reichliche Menge des entstehenden Oxydationsproductes erhalten werden.

Dieser Körper ist in den meisten Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Er löst sich wenig in heissem Eisessig und krystallisirt daraus in mussivgoldähnlichen Blättchen, welche erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen.

Es lag die Vermuthung nahe, dass beim Auflösen des Tetraacetylderivats in Alkali die beiden an den Hydroxylen befindlichen Acetylgruppen verseift werden, dass diese Hydroxyle sich an der Luft oxydiren und ein Chinon von der Zusammensetzung: $C_6H_2(NHC_2H_3O)_2O_2$, mithin ein Diacetyldiamidochinon entsteht.

Obwohl wir die Substanz auf verschiedenen Wegen zu reinigen suchten, ergab die Analyse stets einen für obige Formel um ca. 2 pCt. zu hohen Kohlenstoffgehalt. Man hätte eine Anhydrisation zwischen zwei Molekülen der Substanz annehmen können, wenn für die Formel $C_{20}H_{18}N_4O_7$ nicht der Wasserstoffgehalt zu hoch und der Stickstoffgehalt zu niedrig gewesen wäre. Wir fanden im Mittel 56.0 pCt. Kohlenstoff, 5.1 pCt. Wasserstoff und 12.8 pCt. Stickstoff. Erstere Formel verlangt 54.06 pCt. Kohlenstoff, 4.5 pCt. Wasserstoff und 12.7 pCt. Stickstoff, Letztere 56.39 pCt. Kohlenstoff, 4.22 pCt. Wasserstoff, 13.14 pCt. Stickstoff. Dass die Bildung des Körpers im Sinne

der oben angedeuteten Reaction verläuft, beweist die Thatsache, dass derselbe durch Reductionsmittel, z. B. Zinnchlorür, in das Diacetyldiamidohydrochinon $C_6H_2(OH)_2(NHC_2H_3O)_2$ übergeführt wird, und dass er sich durch Oxydation des Letzteren wieder leicht darstellen lässt. Das Diacetyldiamidohydrochinon, welches mithin als das Hydrochinon des obigen Chinons aufgefasst werden muss, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, gegen 240° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Seine Analyse bestätigte die Formel $C_{10}H_{12}N_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	53.57	53.39	53.44	—	pCt.
H	5.36	6.13	5.58	—	»
N	12.50	—	—	12.34	»

Versetzt man die alkoholische Lösung des Körpers mit Eisenchlorid, so scheidet sich sofort das obige Chinon in schönen goldgelben Blättchen ab. Auch ein auf diesem Wege erhaltenes Product ergab bei der Analyse die oben erwähnten abweichenden Resultate.

Kocht man das Chinon mit concentrirter Salzsäure, so entstehen geringe Mengen einer in schwarzen Nadeln krystallisirenden Substanz, welche in allen Lösungsmitteln unlöslich ist und sich nicht reduciren lässt. Möglicherweise liegt hier das Chinondiimid $C_6H_2O_2(NH)_2$ vor.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Basel, Universitätslaboratorium.

472. Albert Küsel: Ueber die Constitution der Aniluvitoninsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Aniluvitoninsäure wurde von Böttinger [1]) als eine Methylchinolincarbonsäure aus Anilin und Brenztraubensäure erhalten. Die Eigenschaften derselben stimmten mit keiner bis dahin bekannten methylirten Chinolincarbonsäure überein; das durch Destillation des bromwasserstoffsauren Salzes entstandene Methylchinolin war nicht genauer untersucht. Es war demnach die Frage nach der Constitution dieser Carbonsäure eine völlig offene.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 188, 336; 191, 321. Diese Berichte XIV, 90, 183; XVI, 2357.

Auf Veranlassung des Hrn. Professor Ladenburg unternahm ich deshalb im vorigen Winter, die Stellungsverhältnisse der Säure zu bestimmen. Das nach Böttinger's Vorgang durch Destillation mit Kalk aus dem bromwasserstoffsauren Salze der Aniluvitoninsäure erhaltene Product erschien nach einmaliger Destillation als eine farblose, stark lichtbrechende, bei 240—242° siedende Flüssigkeit, die den Geruch des Chinaldins zeigte. Das specifische Gewicht betrug 1.0646 bei 20°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{10}H_9N$
C	83.62	83.83	83.83	83.86 pCt.
H	7.01	7.10	7.07	6.31 »
N	10.16	—	—	9.82 »

Zur vollständigen Identificirung mit dem Chinaldin wurde das Jodmethylat nach den Angaben von Döbner und v. Miller [1]) hergestellt. Dasselbe entstand wie das Chinaldinjodmethylat durch Erwärmen mit dem gleichen Molekül Jodmethyl im Wasserbade und krystallisirte aus heissem Alkohol beim Erkalten in langen, citronengelben Nadeln, die bei der Behandlung mit sehr concentrirter, heisser Kalilauge einen carmoisinrothen Farbstoff lieferten.

Der Schmelzpunkt wurde bei 194° gefunden. 0.1942 g des Jodmethylats gaben verbrannt: 0.0811 Wasser und 0.3273 Kohlensäure.

	Ber. für $C_{10}H_9NCH_3J$	Gefunden
C	46.32	46.04 pCt.
H	4.28	4.63 »

Die Stellung des Methyls in α ist demnach hinreichend erwiesen. Das Carboxyl muss aber dann, da die α-β-Säure durch Friedländer und Göhring [2]) bekannt ist, in γ stehen.

In einer kürzlich im Journal für prakt. Chemie 33, 393—425 (diese Berichte XIX, Ref. 344) veröffentlichten Arbeit gelangt C. Beyer durch Vergleichung der Angaben Böttinger's mit den Eigenschaften seiner aus Dimethylchinolin durch Oxydation gewonnenen α-Methyl-γ-carbonsäure zu der Ansicht, dass die Aniluvitoninsäure dieselbe Constitution wie diese habe.

Es war ihm jedoch nicht gelungen, die Aniluvitoninsäure darzustellen, und es bilden daher diese Versuche eine wesentliche Ergänzung der von ihm gezogenen Schlüsse.

[1]) Diese Berichte XVI, 2469.
[2]) Diese Berichte XVI, 1837.

473. Otto Fischer und Eduard Hepp: Ueber einige Pyrrolabkömmlinge.

(Eingegangen am 12. August.)

Von den Diazoamido- und Azoverbindungen sind bislang beinahe ausschliesslich die Abkömmlinge des Benzols genauer studirt, während die entsprechenden Verbindungen der fetten Amine oder der gemischten Derivate aromatischer und anderer Körper noch wenig bekannt sind.

Diesem Gedankengange entsprang die folgende Arbeit. Wir vereinigten uns zur Untersuchung der Körper, die entstehen aus Diazobenzol und seinen Abkömmlingen mit Pyrrol und analogen ringförmig geschlossenen Molekülen, einestheils um die Farbunterschiede kennen zu lernen, welche durch den Eintritt des Pyrrols in das Molekül der Azofarbstoffe entstehen, andererseits um die Amidoderivate des Pyrrols zu studiren. Wir waren in der glücklichen Lage, dass uns die Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. mit grosser Liberalität erhebliche Quantitäten von Pyrrol und einiger Derivate desselben zur Verfügung stellte. Gern wollen wir an dieser Stelle dafür unsern herzlichsten Dank aussprechen.

Die Untersuchung wurde bisher ausgedehnt auf die aus Diazoverbindungen der Benzolreihe mit Pyrrol, Aethylpyrrol, Phenylpyrrol, $\alpha\alpha$-Dimethylpyrrol und Pyrrolcarbonsäuren entstehenden Producte. Da hierbei unter allen bisher angewandten Reactionsbedingungen nur Azokörper entstehen, so benutzten wir, um zu entsprechenden Diazoamidoverbindungen zu gelangen, das Tetrabrompyrrol, in welchem sämmtliche Wasserstoffatome des Kernes ersetzt sind, während der Wasserstoff am Stickstoff nicht substituirt ist. Dieses Tetrabrompyrrol entsteht, wie der Eine von uns (Eduard Hepp) gefunden hat, ziemlich leicht, wenn man in alkoholischer Lösung bromirt. Das Verfahren ist ausführlich in einer Patentanmeldung von Kalle & Co. beschrieben.

1. Pyrrolazobenzol, $C_4NH_4 . N : N . C_6H_5$.

Die Einwirkung von Diazoverbindungen auf Pyrrol ist eine verschiedene, je nachdem man die Substanzen in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung anwendet. In saurer, am besten essigsaurer Lösung entsteht ein normaler Azofarbstoff, in neutraler und alkalischer Lösung ein Disazokörper oder ein Gemenge von Azo- und Disazofarbstoff.

Zur Darstellung des Pyrrolazobenzols verfährt man folgendermaassen:

10 g Pyrrol wurden in 500 g Alkohol gelöst, dazu etwa 25 g essigsaures Natron, in wenig Wasser aufgelöst, hinzugefügt und nun

eine mässig concentrirte Lösung von der berechneten Menge Diazobenzolchlorid allmählich eingetragen. Die Operation muss unter sehr sorgfältigem Kühlen mit Eis vorgenommen werden. Beim Eintragen des Diazobenzolchlorids in die Pyrrollösung färbt sich die letztere intensiv gelb. Die gelbe Lösung scheidet mit Eiswasser gelbe Nadeln ab, die durch häufiges Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Obschon die Verbindung sehr leicht in prächtigen, zolllangen Nadeln von schön goldgelber Farbe zu erhalten ist, ist es, um die Verbindung analysenrein zu gewinnen, unbedingt nöthig, mindestens 4—5mal umzukrystallisiren. Dabei wird die Substanz hellcitronengelb vom Schmelzpunkt 62°. Zu bemerken ist ferner, dass manchmal die Darstellung misslingt, indem sich ein grünes, unerquickliches Harz bildet, besonders dann, wenn nicht sehr sorgfältig gekühlt wird.

Das Pyrrolazobenzol löst sich ein wenig in Wasser, sehr leicht in Aether, Alkohol und Ligroïn. Aus letzterem Lösungsmittel werden compacte, wohlausgebildete Krystalle von bläulichem Oberflächenschimmer erhalten.

Die Pyrrolazoverbindung besitzt basische Eigenschaften, sie löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak oder Alkalien unverändert wieder abgeschieden.

Das Platinsalz bildet kleine, mennigrothe Nadeln, ist schwer löslich in kaltem Wasser, beim Kochen der Lösungen färbt sich das Salz unter Zersetzung braun.

Das Pyrrolazobenzol gab folgende Analysenresultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9N_3$
C	70.4	70.2 pCt.
H	5.5	5.3 »
N	24.7	24.5 »

Durch Reductionsmittel wird die Verbindung sehr leicht gespalten. So tritt z. B. mit Zinkstaub in alkalischer Lösung alsbald Anilingeruch auf, das dabei wahrscheinlich entstehende Amidopyrrol hoffen wir später rein zu erhalten.

Pyrrolazobenzol ist zweifellos, wie wir später zeigen werden, keine Diazoamidoverbindung, sondern ein wirklicher Azokörper. Beim Erhitzen destilliren kleine Mengen vollkommen unzersetzt.

2. Pyrroldisazodibenzol, $C_4NH_3 \begin{matrix} N:N.C_6H_5 \\ N:N.C_6H_5 \end{matrix}$.

Lässt man ein Molekül Pyrrol auf ein Molekül Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von kohlensauren oder ätzenden Alkalien einwirken, so wird als Hauptproduct eine in prächtigen, broncegläuzen-

den, rothbraunen Blättchen krystallisirende Verbindung gebildet. Daneben bildet sich ein wenig Pyrrolazobenzol. Die rothbraune Verbindung ist unzweifelhaft ein Diazofarbstoff, da sie sich glatt bildet bei der Einwirkung von 2 Molekülen Diazobenzolchlorid auf 1 Molekül Pyrrol in alkalischer Lösung. Sie entsteht ferner quantitativ aus dem oben beschriebenen Pyrrolazobenzol, wenn man dieses in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge mit Diazobenzolchloridlösung in der Kälte zusammenbringt.

Zur Darstellung verfährt man zweckmässig so: Pyrrol wird mit 20—30 Theilen verdünnter Natronlauge gemischt, etwas Alkohol hinzugefügt und nun werden unter sorgfältigem Kühlen 2 Moleküle Diazobenzolchlorid allmählich eingetragen. Nach längerem Schütteln vermehrt sich die anfangs gebildete Abscheidung von rothen Flocken immer mehr, nach 3—4stündigem Stehen wird die Masse dicht und krystallinisch.

Durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung rein. Sie löst sich ziemlich schwer in Alkohol, fast gar nicht in Wasser, ziemlich leicht in Aether und leicht in Benzol. Sehr charakteristisch ist ihre prächtige, blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure, wodurch sich überhaupt die einfachen Disazopyrrolderivate scharf von den in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslichen Pyrrolazoverbindungen unterscheiden. Durch Wasser werden die blauen Lösungen zersetzt unter Abscheidung ziegelrother Flocken. Pyrroldisazodibenzol löst sich in kalter verdünnter Salzsäure mit rothgelber Farbe, während es von concentrirter Salzsäure in harzige, grünschwarze Massen umgewandelt wird; löst man jedoch die Disazoverbindung in Alkohol und versetzt nun mit concentrirter Salzsäure, so entsteht eine prächtige, tiefrothviolette Farblösung. Ferner ist für die Verbindung sehr charakteristisch, dass ihre alkoholische Lösung durch etwas Natron- oder Kalilauge schön fuchsinroth gefärbt wird. Es scheint hierbei eine durch Wasser leicht zersetzliche Natrium- oder Kaliumverbindung zu entstehen.

Die Verbindung schmilzt bei 131°, bei höherer Temperatur sublimirt dieselbe sogar zum Theil unzersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_5$
C	69.9	69.7 pCt.
H	4.7	4.7 »
N	25.7	25.5 »

3. Methylpyrroldisazodibenzol, $C_4N(CH_3)H_2{<}^{N:NC_6H_5}_{N:NC_6H_5}$.

Die unter 2. beschriebene Verbindung wurde in Alkohol gelöst, ein Molekül Natron hinzugefügt und nun längere Zeit mit überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die

Lösung braungelb erscheint und auch ein weiterer Zusatz von Natronlauge keine rothe Färbung mehr verursacht.

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in feurigrothen, prächtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 196°.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{15}N_5$
C	70.68	70.69 pCt.
H	5.3	5.17 »

4. Pyrrol-azo-*p*-toluol, $C_4NH_4 . N : \overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3$.

Diese Verbindung wird in derselben Weise erhalten, wie die unter 1. beschriebene, indem man an Stelle des Diazobenzolchlorids das Paradiazotoluolchlorid auf Pyrrol einwirken lässt. Sie krystallisirt in zolllangen, hellgelben, flachen Nadeln, oft feder- oder büschelförmig angeordnet, zeigt ein dem Pyrrolazobenzol durchaus ähnliches Verhalten und schmilzt bei 82°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}N_3$
N	22.8	22.7 pCt.

5. Pyrroldisazo-di-*p*-toluol, $C_4NH_3 < \begin{matrix} N : \overset{1}{N} . C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3 \\ N : N . C_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$.

Wie die entsprechende Verbindung aus Diazobenzol No. 2 erhalten. Die Toluolverbindung krystallisirt in prächtigen, rothen Prismen mit stahlblauem Reflex. Sie löst sich ungemein schwer selbst in siedendem Alkohol, schmilzt bei 179°, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit prächtig blauer Farbe auf; in alkoholischer Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt, wird eine rothviolette Färbung erzeugt.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{17}N_5$
	I.	II.	
C	71.4	—	71.2 pCt.
H	6.1	—	5.6 »
N	23.4	23.1	23.15 »

6. Aethylpyrrol-disazo-di-*p*-toluol,

$$C_4N(C_2H_5)H_2 < \begin{matrix} N : \overset{1}{N} C_6H_4 . \overset{4}{C}H_3 \\ N : N C_6H_4 . CH_3 \end{matrix}$$

Die unter 5. beschriebene Verbindung wurde in sehr viel Alkohol heiss gelöst, dann ein Molekül Natron hinzugefügt und mit einem Ueberschuss von Jodäthyl mehrere Stunden gekocht, bis die rothe Farbe hellbraun geworden war. Schon während des Kochens scheiden sich prächtige Nadeln ab, welche in der Farbe vollkommen dem Amidoazobenzol gleichen. Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol, ihre alkoholische, feurigrothgelbe Lösung wird durch Natronlauge

nicht verändert. An dieser Reaction lässt sich die Aethylverbindung leicht von der nichtäthylirten unterscheiden, was besonders deshalb zu beachten ist, weil der Schmelzpunkt beider Verbindungen sehr nahe liegt. Die Aethylverbindung schmilzt nämlich bei 180°. Der durch Aethyliren aus Pyrrol-disazo-di-*p*-toluol erhaltene Körper ist identisch mit einer Verbindung, welche Hr. Dr. Hermann Koch aus Aethylpyrrol und Diazotoluolchlorid gewonnen und welche später noch erwähnt werden wird.

Das Aethyldisazodi-*p*-toluol gab folgende Analysenresultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{21}N_5$
C	72.7	72.5 pCt.
H	6.5	6.3 »

7. Pyrrol-azo-α-naphtalin, $C_4NH_4 . N:N . \alpha C_{10}H_7$.

Prächtige, rothgelbe Blättchen mit schwachviolettem Oberflächenschimmer, leicht löslich in Alkohol, bei 103° schmelzend und in ihren allgemeinen Eigenschaften den entsprechenden Körpern aus Diazobenzol und Diazotoluol sehr ähnlich.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$
C	76.2	76.0 pCt.
H	5.0	4.9 »

8. Pyrrol-disazo-di-α-naphtalin, $C_4NH_3 < \begin{matrix} N:N . \alpha . C_{10}H_7 \\ N:N . \alpha . C_{10}H_7 \end{matrix}$.

Schöne, cantharidenglänzende Nädelchen. In Alkohol mit tiefdunkelgelbrother Farbe löslich. In der kalten, alkoholischen Lösung erzeugt concentrirte Salzsäure eine malvenähnliche Farbe. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper blau, Wasser fällt aus dieser Lösung dunkelviolette Flocken.

9. Pyrrolazo-β-naphtalin, $C_4NH_4 . N:N . \beta . C_{10}H_7$.

Wird als dunkel grüngelb gefärbte Blättchen erhalten, wenn man die stark salzsaure Lösung von Diazo-β-naphtalinchlorid in eine Lösung von Pyrrol in etwa 50 Theilen Alkohol bei Gegenwart von essigsaurem Natron allmählich einträgt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol werden sehr schöne, goldbroncene Blättchen vom Schmelzpunkt 101° erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{11}N_3$
C	76.18	76.0 pCt.
H	5.2	4.9 »

10. Pyrroldisazodi-β-naphtalin.

Kupferbroncene glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 228°. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, die jedoch sehr bald

in ein schmutziges Dunkelbraun umschlägt. Die alkoholische Lösung giebt mit concentrirter Salzsäure eine rothviolette Färbung. Die Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{17}N_5$
C	77.0	76.8 pCt.
H	4.6	4.5 »

11. Pyrroldisazobenzol-β-naphtalin, $C_4NH_3 < \begin{matrix} N:N.C_6H_5 \\ N:N.\beta.C_{10}H_7 \end{matrix}$.

Lässt man auf Pyrrolazobenzol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Soda Diazo-β-naphtalin einwirken, so werden kleine, in Alkohol schwer lösliche, ziegelrothe Blättchen von bläulichem Reflex erhalten, welche als Pyrrolazobenzol-β-naphtalin bezeichnet werden können. Genau dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Pyrrolazonaphtalin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Sodalösung mit Diazobenzolchlorid in Wirkung treten lässt. Schmelzpunkt 151°

Pyrroldisazobenzol-β-naphtalin und Pyrroldisazo-β-naphtalinbenzol sind also identisch. Diese Identität spricht für eine symmetrische Stellung der Azogruppen zum Pyrrolstickstoff.

12. Phenylpyrrolazobenzol, $C_4N.(C_6H_5)H_3.N:N.C_6H_5$.

Das Phenylpyrrol wurde aus Pyrrolkalium und Brombenzol erhalten. Bezüglich der Bildung von Azofarbstoffen gleicht es durchaus dem Pyrrol und Aethylpyrrol.

Phenylpyrrolazobenzol krystallisirt in prächtigen, bläulich schimmernden, braunen Prismen, oder in zollangen, dünnen, rothgelben Nadeln mit schwachem, bläulichem Lichtreflex, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rothvioletter Farbe, in alkoholischer Salzsäure blutroth.

Durch Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung oder in Natronlösung tritt rasch Zersetzung ein in Anilin und in eine farblose, Blättchen bildende, Verbindung, welch letztere sich ungemein rasch bläulichroth, dann dunkelschwarz färbt. Sie dürfte wohl Amidophenylpyrrol sein. Wir werden diese Reaction demnächst ausführlich untersuchen. Der Schmelzpunkt des Phenylpyrrolazobenzols wurde bei 117° gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3$
C	77.9	77.7 pCt.
H	5.4	5.2 »

13. Pyrrolazo-*p*-dimethylamidobenzol.

Diese prächtige Verbindung wurde von Hrn. Dr. H. Koch aus Diazo-*p*-dimethylamidobenzol und Pyrrol in alkalischer Lösung erhalten.

Zu ihrer Darstellung wurde *p*-Dimethylphenylendiamin in überschüssiger verdünnter Salzsäure gelöst, mit Natriumnitrit in berechneter Menge versetzt und in eine sorgfältig mit Eis gekühlte Lösung von überschüssigem Pyrrol (man nimmt gleiche Theile Pyrrol und Diamin) in sehr verdünnter Natronlauge bei Gegenwart von etwas Alkohol allmählich eingetragen. Es scheidet sich alsbald ein dunkelgrüner Niederschlag ab, der sich am Ende der Reaction als eine schmutzig grüne, mit glänzenden Blättchen durchsetzte, schlammige Masse am Boden des Gefässes absetzt. Man bringt den Niederschlag auf einen Thonteller, löst die trockne Masse in Alkohol, kocht die grüne Lösung mit Thierkohle und versetzt nun die heisse, alkoholische Brühe mit einem gleichen Volum heissen Wassers. Dabei scheiden sich grünschillernde, schöne Blättchen einer Base ab, deren Salze grün gefärbt sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 159° gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{14}N_4$
N	25.8	26.1 pCt.

Die Base bildet, wie es scheint, zwei Reihen von Salzen. Sie löst sich in sehr verdünnter Salzsäure mit prächtig grasgrüner Farbe, in concentrirter Salzsäure mit grünlich gelber Farbe.

In der salzsauren Lösung erzeugt Platinchlorid einen dunkelgrünen, anscheinend amorphen Niederschlag.

Die Azofarbstoffe aus Aethylpyrrol hat ebenfalls Hr. Dr. Hermann Koch untersucht. Wir fügen von diesen meist prächtig krystallisirenden Farbstoffen nur die folgenden an:

14. Aethylpyrrolazo-*p*-toluol, $C_4N(C_2H_5)H_3 . N:NC_6H_4 . CH_3$.

Das zu diesen Versuchen dienende Aethylpyrrol wurde aus Pyrrolkalium und Jodäthyl nach dem Vorgange von Ch. A. Bell (Diese Berichte XI, 1810) gewonnen.

Diazo-*p*-toluolchlorid wurde in die alkoholische Lösung von Aethylpyrrol (1 Theil in 60 Theilen Alkohol) bei Gegenwart von essigsaurem Natron im Ueberschuss unter Abkühlen mit Eisstücken eingetragen. Nach einigem Stehen fällt durch Eiswasser ein gelbrother Niederschlag aus, der in Alkohol gelöst wurde, auf Zusatz von etwas Wasser in dicken, rothen Prismen von der Farbe des Azobenzols auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt liegt bei 62°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{15}N_3$
C	73.3	73.2 pCt.
H	7.27	7.0 »

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit gelber Farbe; in verdünnter Salzsäure löst er sich mit rothgelber Farbe. Das Platinsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt in kleinen, ziegelrothen Nadeln.

15. Aethylpyrroldisazodi-*p*-toluol.

Diese Verbindung wird glatt erhalten, wenn man in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natron auf Aethylpyrrolazo-*p*-toluol ein Molekül Diazotoluolchlorid einwirken lässt. Sie krystallisirt in stahlblauen Nadeln, schmilzt bei 180° und ist identisch mit dem Aethylirungsproduct des unter 5. beschriebenen Pyrroldisazodi-*p*-toluols (siehe No. 6).

16. Aethylpyrrolazo-β-naphtalin, $C_4N(C_2H_5).H_3.N:N.\beta.C_{10}H_7$.

Dieser, in dicken, rothen Tafeln krystallisirende Farbstoff wird genau in derselben Weise erhalten wie 14. Er schmilzt bei 74°. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit dunkel rothgelber Farbe. In verdünnter Salzsäure ist der Körper ziemlich schwer löslich. Das Platinsalz ist ebenfalls schwer löslich und bildet kleine, bordeauxrothe Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3$
C	77.1	77.1 pCt.
H	6.1	6.0 »

17. α-Carbopyrrolsäure und Diazoverbindungen.

Lässt man Diazobenzolchlorid oder Diazo-*p*-toluolchlorid auf eine eiskalte, alkalische Lösung von α-Carbopyrrolsäure einwirken, so fallen sofort rothe Farbstoffe aus, welche sich identisch erwiesen mit Pyrroldisazodibenzol und Pyrroldisazodi-*p*-toluol. Es wird also die Carboxylgruppe abgespalten.

Wir haben in Folge dessen Diazobenzolchlorid auf den Methyläther der Carbopyrrolsäure einwirken lassen; hierbei wird, so viel wir qualitativ erkennen konnten, nur eine Azoverbindung, nicht eine Disazoverbindung erhalten.

18. Nach dem Verhalten der Diazoverbindungen gegen α-Carbopyrrolsäure war es wünschenswerth, eine Verbindung des Pyrrols anzuwenden, in welcher sicher beide α-Stellungen substituirt sind. Ein solcher Körper ist α-α-Dimethylpyrrol von Knorr und Paal.

Lässt man Diazobenzolchlorid auf α-α-Dimethylpyrrol in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von essigsaurem Natron einwirken, so wird eine stark basische Verbindung erhalten, welche sich in Essigsäure und verdünnter Salzsäure unverändert auflöst und durch Ammoniak aus der sauren Lösung in citronengelben Flocken abgeschieden wird. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und Alkohol, sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelbrother Farbe. Sehr charakteristisch ist das salzsaure Salz, welches aus warmer, verdünnter

Salzsäure in prächtigen, rothgelben Prismen krystallisirt. Das Platinsalz ist schwer löslich in kaltem Wasser. Es fällt durch Platinchlorid in Form eines goldgelben Niederschlages aus; unter dem Mikroskop betrachtet sieht man büschelförmig vereinigte, zarte Nadeln.

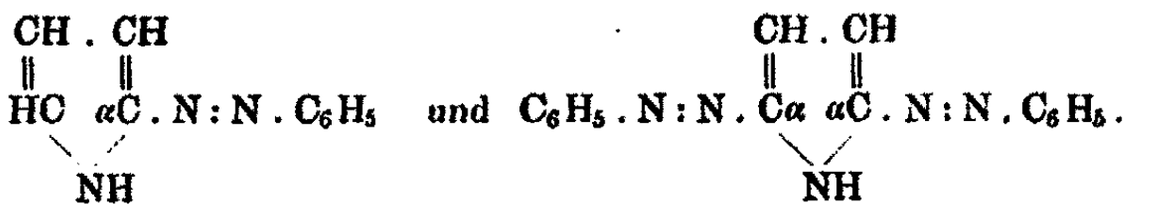
Nach diesen Reactionen scheint die Verbindung ebenfalls eine Azoverbindung zu sein. Sie krystallisirt aus Aetherligroïn in Nadeln vom Schmelzpunkt 124°.

Wie aus dem Vorstehenden zur Genüge zu erkennen ist, bildet das Pyrrol mit Diazoverbindungen anscheinend nur Azokörper und keine Diazoamidoverbindungen. Das Verhalten des Pyrrols bei diesen Reactionen erinnert ausserdem lebhaft an Resorcin, welch' Letzteres ebenfalls mit Leichtigkeit Azo- und Disazofarbstoffe giebt.

Aus der Identität des Pyrroldisazobenzol-β-naphtalins (s. unter 11) mit Pyrroldisazo-β-naphtalinbenzol kann man den Schluss ziehen, dass der Eintritt der Azogruppen in das Molekül des Pyrrols in symmetrischer Weise zum Stickstoff stattfindet. Die Disazokörper sind demnach entweder α-α- oder β-β-Derivate. Für die α-α-Stellung spricht der Umstand, dass die α-Carbopyrrolsäure mit Diazosalzen unter Eliminirung der Carboxylgruppe dasselbe Product giebt wie das Pyrrol.

Dass aber auch, wenn die α-Stellung beiderseits besetzt ist, die Atomgruppe in die β-Stellung eingreifen kann, zeigt das Verhalten des α-α-Dimethylpyrrols.

Man hat demnach folgende Formelbilder:



Die Umwandlungsproducte des Tetrabrompyrrols mit Diazoverbindungen wollen wir zum Gegenstand einer späteren Mittheilung machen. Ebenso gedenken wir zu untersuchen, wie sich die Homopyrrole und deren Bromderivate gegen Diazoverbindungen verhalten.

Wir wollen diese Abhandlung nicht schliessen, ohne der dankbaren Unterstützung zu gedenken, welche uns bei der Ausführung der Versuche im reichen Maassstabe durch Hrn. Dr. Sigmund Hegel zu Theil wurde.

Erlangen und Biebrich a/Rh.

---

474. S. Canniszaro und G. Fabris: Ueber eine neue vom Santonin abstammende Säure. (Isophotosantonsäure.)

(Eingegangen am 12. August.)

Durch die Einwirkung des Lichtes auf eine Lösung des Santonins in verdünnter Essigsäure bilden sich neben der von Sestini entdeckten Photosantonsäure eine andere isomere Säure, die wir Isophotosantonsäure nennen wollen, und zwei von ihr abstammende Acetylverbindungen. Die Isophotosantonsäure ist in folgender Weise isolirt worden.

Ein Kilogramm Santonin, gelöst in 52 Litern Essigsäure (D = 1.054), wurde in mehreren Flaschen während einiger Monate dem Lichte ausgesetzt. Ungefähr $^1/_9$ der Essigsäure wurde unter vermindertem Druck abgesotten; im Rückstande krystallisirte beim Abkühlen Photosantonsäure aus, die auf einem Leinwandfilter gesammelt, erst mit verdünnter Essigsäure dann mit Wasser gewaschen wurde. Alle Flüssigkeiten wurden vereinigt. Aus der sauren Flüssigkeit wird durch Zusatz von Wasser noch eine gewisse Menge weniger reiner Photosantonsäure ausgefällt und wie der erste Theil auf einem Filter gesammelt. Das saure Filtrat enthält fast die ganze Isophotosantonsäure neben wenig Photosantonsäure.

Man trennt die eine von der anderen dadurch, dass die zweite sich in der Kälte glatt in einer Sodalösung auflöst, während die erste ungelöst zurückbleibt. Man sättigt daher die saure Flüssigkeit mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction und schüttelt dann in einem Scheidetrichter mit Aether.

Der gefärbte Aether, welcher sich auf der Oberfläche ansammelt, enthält einen Theil der Isophotosantonsäure gelöst; ein anderer Theil scheidet sich pulverförmig ab und bleibt in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt.

Beim Verdampfen der ätherischen Lösung bleibt ein gefärbter Rückstand, in welchem sich nach einiger Zeit die Isophotosantonsäure krystallinisch abscheidet, durch Waschen mit Aether entfernt man die anhaftende schmierige Materie. Die so erhaltene Säure wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, ebenso derjenige Theil der Säure, welcher in der alkalischen Flüssigkeit suspendirt blieb, nachdem er durch Filtration getrennt war.

Aus der wässrigen, alkalischen Flüssigkeit kann man endlich die Photosantonsäure durch Ausfällen mit Salzsäure erhalten.

In den ersten beiden Portionen der Photosantonsäure, welche man durch Krystallisation aus der ersten sauren Flüssigkeit abschied, finden sich zwei neutrale Substanzen beigemischt, welche ungelöst zurückbleiben, wenn man die Photosantonsäure in Natriumcarbonat auflöst.

Diese beiden Substanzen lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie verschieden löslich sind, trennen. Ein Theil dieser Substanzen findet sich auch der Isophotosantonsäure beigemischt, welche man durch Aether aus den sauren mit Natriumcarbonat gesättigten Mutterlaugen auszieht.

Diese beiden Substanzen sind die Acetylderivate der Isophotosantonsäure.

Wir wollen nunmehr diese Säure und ihre beiden Derivate beschreiben.

Isophotosantonsäure.

Die Isophotosantonsäure ist wenig löslich in Wasser, ziemlich löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol, aus letzterem krystallisirt sie beim Abdampfen in dicken Krystallen des trimetrischen Systems. Auf diese Weise erhalten, hat sie dieselbe Zusammensetzung wie die Photosantonsäure, nämlich $C_{15}H_{22}O_5$.

Auf 100° erhitzt, erweicht sie, verliert Wasser und wird zum Anhydrid, einem sogenannten Lacton, der Formel $C_{15}H_{20}O_4$, in ähnlicher Weise wie die Photosantonsäure.

In der That gaben 2.9274 g nach fortgesetztem Erwärmen auf 100—105° 2.7388 g Anhydrid; sie verloren also 6.44 pCt. Wasser, was einem Molekül entspricht. Das so erhaltene Anhydrid schmilzt bei 163—164° und gab bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2965 g Substanz lieferten 0.7407 g CO_2 und 0.2060 g H_2O.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{20}O_4$
C	68.13	68.18 pCt.
H	7.82	7.57 »

Das Rotationsvermögen der Isophotosantonsäure ist dem der Photosantonsäure entgegengesetzt, also ist sie rechtsdrehend.

Für 1.2063 g bei 100° getrockneter Substanz, in 50 ccm Alkohol bei 11° gelöst, wurde gefunden:

$$[\alpha]_D = +124^\circ\ 17'.$$

Die Photosantonsäure hat nahezu dasselbe specifische Rotationsvermögen, aber sie ist linksdrehend.

Die Isophotosantonsäure löst sich in den Alkalien wie auch in den warmen Lösungen der Alkalicarbonate. Die Lösungen sind orangeroth gefärbt. In den kalten Lösungen der Alkalicarbonate löst sie sich kaum und nur sehr langsam auf.

Wir haben das Barytsalz dargestellt, indem wir die Säure in Baryumhydrat auflösten, hierbei tritt Gelbfärbung ein; wenn man jedoch den überschüssigen Baryt durch Kohlensäure entfernt, wird die Lösung farblos. Diese wird im Vacuum verdunstet, mit kohlensäure-

freiem, destillirtem Wasser von neuem aufgenommen und im Vacuum über Schwefelsäure eingedampft.

Man erhielt auf diese Weise ein weisses, amorphes, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliches Pulver, das Barytsalz der Isophotosantonsäure der Zusammensetzung:

$$(C_{15}H_{21}O_5)_2Ba + H_2O .$$

In der That gaben 0.6290g des Salzes bei 100° getrocknet 0.5790, d. h. sie verloren 5.36 pCt. Wasser. Die Theorie verlangt 5.0 pCt. Ferner gaben 0.5790 g 0.1494 g Baryumcarbonat d. h. 18.19 pCt. Ba.

Die Rechnung für das trockene Salz ergiebt 18.6 pCt.

Das isophotosantonsaure Baryum enthält also ein Molekül Krystallwasser, welches es bei 100° verliert.

Aus der Analyse des Baryumsalzes folgt, dass die Isophotosantonsäure einbasisch ist und die Formel besitzt $C_{15}H_{22}H_5$ und bei 100° getrocknet in das Anhydrid oder Lacton $C_{15}H_{20}O_4$ übergeht.

Die Isophotosantonsäure hat also dasselbe Molekulargewicht wie die Photosantonsäure, aber während die letztere zweibasisch ist, ist sie einbasisch.

Auch die anderen Reactionen dieser Säure beweisen, dass sie eine von der Photosantonsäure vollkommen verschiedene Constitution besitzt.

Sie giebt keinen Aether und nähert sich in dieser Beziehung der Santoninsäure, deren Lacton das Santonin ist.

Unterwirft man sie der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, so löst sie sich darin auf, und erwärmt man, so entfärbt sich die Jodwasserstoffsäure; darauf beginnt sie sich von neuem zu bräunen, und, ohne dass sich Gas entwickelte, scheidet sich eine fast schwarze, harzige Materie ab, welche im Wasserdampfstrom destillirt, ein gefärbtes Oel giebt.

Wird dagegen die Photosantonsäure mit Jodwasserstoff erwärmt, so tritt heftige Kohlensäureentwicklung ein und sie verwandelt sich glatt in dieselbe einbasische Säure, welche Sestini und Danesi durch die blosse Einwirkung der Wärme erhielten, nämlich in Pyrophotosantonsäure.

Monoacetyl-Verbindung.

Diese schon von Villavecchia gefundene Substanz findet sich in dem in Natriumcarbonat unlöslichen Theil, wie oben angegeben. Sie ist bei weitem weniger löslich in Alkohol und Aether, als die Isophotosantonsäure, und man benutzt diese geringe Löslichkeit, um sie zu reinigen.

Nach vielfachem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in durchsichtigen Nadeln, die bei 183° schmelzen und rechtsdrehend sind.

0.4656 g Substanz in 50 ccm Alkohol von 17° gelöst, gaben:

$$[\alpha]_D = +58^0\ 6'.$$

Die Formel ist nach der Analyse von Villavecchia: $C_{17}H_{22}O_5$.

Dieses Product löst sich auch in der Kälte, wenn auch langsamer als in der Wärme, in den Alkalihydraten, indem sich das Acetat der betreffenden Base und das Salz der Isophotosantonsäure bildet.

Dass dieses Acetylproduct ein Derivat der Isophotosantonsäure ist, wird auch dadurch bewiesen, dass diese Säure, mit Essigsäure und frisch geschmolzenem Natriumacetat erhitzt, sich in dieselbe Acetylverbindung umwandelt, welche bei 183° schmilzt und rechtsdrehend ist.

0.4656 g des nach der letzten Methode dargestellten Products gaben in 50 ccm Alkohol von 17° gelöst

$$[\alpha]_D = +59^0.$$

Biacetyl-Verbindung.

Wenn man den in Natriumcarbonat und Aether unlöslichen Theil in Alkohol auflöst, so krystallisirt zuerst eine bei 163—166° schmelzende Substanz aus. Diese ist eine sehr wenig beständige Biacetylverbindung, die sich nach vielen Krystallisationen in die Monoacetylverbindung umwandelt und daher keinen wohl definirten Schmelzpunkt zeigt. Sie ist sehr wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Aether; ein wenig löst sie sich in heissem Wasser, das sie nur bei fortgesetztem Sieden zersetzt.

Mit absolutem Alkohol in geschlossenen Röhren auf 120° erhitzt, verwandelt sie sich vollständig in die bei 183° schmelzende Monoacetylverbindung und in der Flüssigkeit findet sich Essigäther.

Die gleiche Essigätherbildung beobachtet man, wenn man sie unter Erwärmen in gewöhnlichem Alkohol löst.

Es wurde versucht, diese Biacetylverbindung von der Monoverbindung ausgehend zu gewinnen; in der That erhält man, wenn man die letztere mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht, eine geringe Menge der bei 163—166° schmelzenden Substanz; dabei verharzt aber ein grosser Theil des Products.

Schlussfolgerung.

Das Santonin, d. i. ein Lacton der Santoninsäure, giebt unter dem fortgesetzten Einfluss des Lichtes, indem es die Elemente eines Moleküls Wasser fixirt, die Lactone zweier verschiedener Säuren; die eine ist zweibasisch, die Photosantonsäure, die andere einbasisch, wird von uns Isophotosantonsäure genannt. Es scheint demnach, dass in dem einen wie in dem andern Lacton die Lactongruppe des Santonins

unverändert geblieben sei. In dem Photosantonlacton hat sich überdies eine Carboxylgruppe gebildet, welche es als einbasische Säure befähigt, den entsprechenden Monoäthyläther, das Photosantonin, zu bilden. In dem Isophotosantonlacton ist dagegen keine Carboxylgruppe vorhanden. Im einen wie im andern verhält sich die Lactongruppe wie diejenige des Santonins, d. h. sie giebt keinen entsprechenden Aether.

Die wahrscheinlichste Hypothese, um die verschiedene Constitution der beiden Lactone zu erklären, ist die, dass sich einer der Ringe des Dimethylhydronaphtalins öffnet, wenn das Santonin Photosantonlacton wird, d. h. die Gruppe CO wird COOH und trennt sich vom anderen Kohlenstoffatom, an welchem die Lactongruppe gebunden ist und an welches sich das Wasserstoffatom des Wassers anfügt, während im Isophotosantonlacton beide Ringe des Naphtalins geschlossen bleiben; wahrscheinlich wird die Gruppe CO, mit den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden bleibend, zu

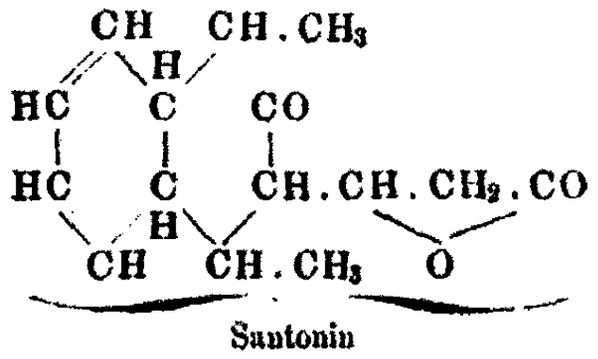
$$>C<^{OH}_{OH}.$$

Die beiden Acetylverbindungen des Isophotosantonlactons würden diese Annahme bestätigen, während die leichte Umwandlung der Photosantonsäure durch Kohlensäureabspaltung in die einbasische Säure C_{14} .... die Oeffnung eines der Naphtalinringe bestätigt.

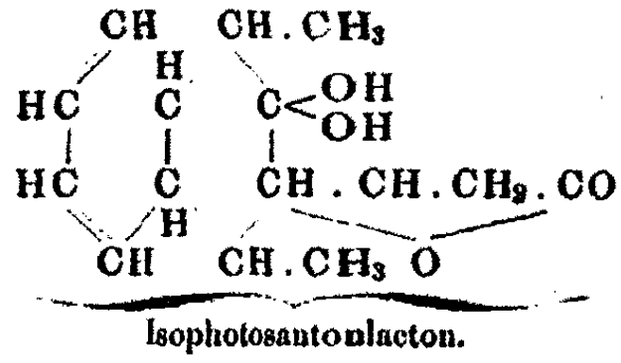
Es folgen weiter unten die Structurformeln, welche diese Hypothesen, deren Richtigkeit durch weitere Untersuchungen geprüft werden soll, zusammenfassen.

Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit des Rotationsvermögens der beiden isomeren Säuren, indem die eine die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, die andere nach links, aber mit beinahe gleicher Intensität ablenkt.

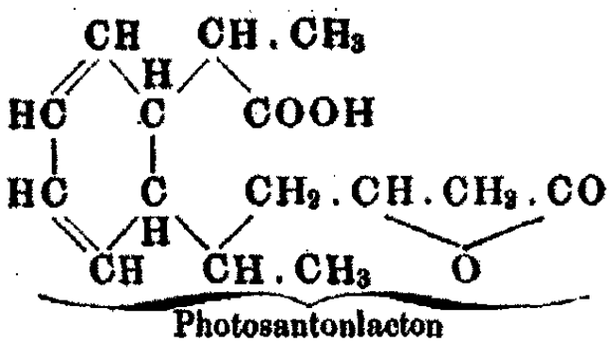
Prof. Strüver untersucht und vergleicht augenblicklich die Krystallformen der beiden Säuren, die, obwohl sie demselben System angehören, doch verschieden sind, um festzustellen, ob zwischen der Verschiedenheit der beiden Formen und der entgegengesetzten Einwirkung auf das polarisirte Licht irgend eine Beziehung obwaltet.



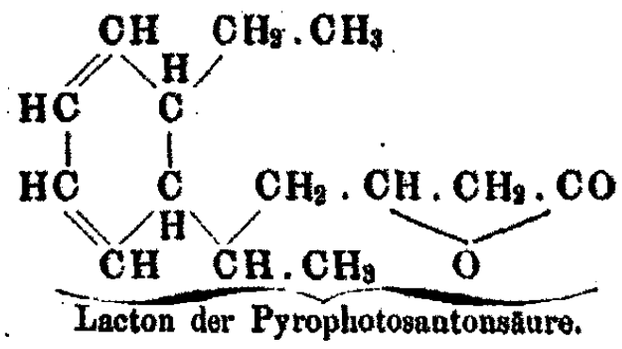
Santonin



Isophotosantonlacton.



Photosantonlacton



Lacton der Pyrophotosantonsäure.

Roma, Istituto Chimico della R. Università.

475. Georg Bender: Ueber Kohlensäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der Acad. der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Lässt man Chlorkohlensäureäthyläther auf Phenolkalium einwirken, so entsteht, wie Fatianoff[1]) gezeigt hat, Phenyläthylcarbonat.

In derselben Weise gestaltet sich die Reaction bei den Kresolen, dem Hydrochinon und α-Naphthol[2]), sowie nach M. Wallach[3]) beim Resorcin und Orcin und endlich beim Thymol (s. unten) unter Bildung gemischter Carbonate.

Bei anderen Phenolen findet insofern ein abweichendes Verhalten statt, als das als ursprüngliches Product der Reaction entstandene gemischte Carbonat schon während derselben eine Zersetzung erleidet.

So erhält man, wie ich in der oben citirten Abhandlung beschrieben habe, aus Brenzcatechin statt des zu erwartenden Brenzcatechindikohlensäurediäthyläthers,

$$C_6H_4{<}^{OCOOC_2H_5}_{OCOOC_2H_5},$$

das Phenylencarbonat,

$$C_6H_4CO_3,$$

entstanden aus der ursprünglichen Verbindung durch Austritt eines Moleküles Diäthylcarbonat. Der ursprüngliche gemischte Aether des β-Naphtols geht unter Verlust eines Moleküles Kohlensäure aus zwei Molekülen in den Dinaphtyldiäthylorthokohlensäureäther über:

$$2C_{10}H_7OCOOC_2H_5 = (C_{10}H_7)_2(C_2H_5)_2CO_4 + CO_2,$$

---

[1]) Zeitschr. f. Chemie 1864, 77.

[2]) Gg. Bender, Diese Berichte XIII, 696.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 226, 84 u. 86.

während unter Combination des Austritts von Diäthylcarbonat mit dem von Kohlensäure aus Pyrogallussäure ein Phenenyläthylorthokohlensäureäther entsteht:

$$C_6H_3(OCOOC_2H_5)_3 = (C_6H_3)(C_2H_5)CO_4 + (C_2H_5)_2CO_3 + CO_2.$$

Gelegentlich der ersten Darstellung des Naphtyläthylcarbonats aus α-Naphtol war mir eine eigenthümliche Zersetzung aufgefallen, die dieser Körper beim Kochen unter Rückfluss erleidet. Es hat mich dies veranlasst, noch einige andere Kohlensäureäther auf ihr Verhalten beim Erhitzen zu prüfen. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden zusammengestellt.

I. Wird Naphtyläthylcarbonat, $C_{10}H_7OCOOC_2H_5$, aus α-Naphtol und Chlorkohlensäureäthyläther, einige Zeit im Sieden erhalten, so entweichen Kohlensäure und Alkohol und der Rückstand erstarrt zu einem Gemenge von α-Naphtol und einem Körper von der Zusammensetzung $C_{21}H_{12}O_2$, über den ich schon früher berichtet habe[1]). Die damals über die Constitution desselben ausgesprochene Vermuthung suchte ich auf experimentellem Wege auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Allein die Substanz zeigt ein so sprödes Verhalten, dass es mir auf keine Weise gelungen ist, dieselbe irgendwie in Reaction zu bringen.

Angesichts der von Perkin[2]) inzwischen mitgetheilten Bildung von Diphenylenketonoxyd aus Salicylsäure und im Hinblick auf die Umlagerung des phenylkohlensauren Natrons zu salicylsaurem Natron erscheint die folgende Auffassung der Constitution und der Bildung des Körpers $C_{21}H_{12}O_2$ als sehr wahrscheinlich:

Zuerst entsteht aus dem Naphtyläthylcarbonat, indem die Carbäthoxylgruppe mit einem Wasserstoffatom des Kerns den Platz tauscht, der Aether einer Salicylsäure des Naphtalins:

$$C_{10}H_7OCOOC_2H_5 = C_{10}H_6{<}^{OH}_{COOC_2H_5}$$

und nun condensiren sich sofort zwei Moleküle dieser Verbindung zu Dinaphtylenketonoxyd:

$$2\,C_{10}H_6{<}^{OH}_{COOC_2H_5} = C_{10}H_6\begin{<}{O \atop CO}\end{>}C_{10}H_6 + H_2O + (C_2H_5)_2CO_3$$

Das bei der Reaction freiwerdende Wasser wirkt verseifend auf das Diäthylcarbonat, zum Theil wohl auch auf das Naphtyläthyl-

---

[1]) Diese Berichte XIII, 696.

[2]) Diese Berichte XVI, 339.

carbonat, woher sich das Auftreten von Naphtol erklären würde, das aber auch andern nebenher verlaufenden Reactionen seinen Ursprung verdanken könnte.

Wie bereits erwähnt, erhält man aus β-Naphtol nicht ein Naphtyläthylcarbonat, sondern in Folge während der Reaction eintretender Kohlensäureabspaltung das β-Dinaphtyldiäthylorthocarbonat,

$$(C_{10}H_7)_2(C_2H_5)_2CO_4.$$

Diese Verbindung destillirt constant und ohne merkbare Zersetzung bei 298—300°; wird sie aber einige Zeit im Sieden erhalten, so wird sie zersetzt unter Bildung eines isomeren Dinaphtylenketonoxydes, das sich neben β-Naphtol im Rückstand vorfindet. Die Trennung der beiden Substanzen geschieht mittelst warmen Alkohols, in welchem die neue Verbindung sehr schwer löslich ist. Man krystallisirt aus Benzol und erhält farblose, dünne Prismen, die bei 194° schmelzen.

Ber. für $C_{21}H_{12}O_2$		Gefunden	
C	85.13	85.34	84.96 pCt.
H	4.05	4.23	4.07 »

Der Körper ist mit dem aus α-Naphtol erhaltenen isomer, er hat mit demselben die Schwerlöslichkeit und die grosse Beständigkeit gegen Reagentien gemeinsam. Man wird ihm daher auch eine analoge Constitution zusprechen und ihn als Dinaphtylenketonoxyd auffassen dürfen.

Seiner Entstehung würde die intermediäre Bildung eines Salicylsäureäthers etwa nach folgender Gleichung vorausgehen:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7O \\ C_{10}H_7O \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} = C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix} OH \\ COOC_2H_5 \end{matrix} + C_{10}H_7OC_2H_5$$

der sich dann weiter zu Dinaphtylenketonoxyd condensirt.

II. Die gemischten Kohlensäureäther des Phenols, des Parakresols und des Thymols, die ich noch in Bezug auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht habe, erleiden eine ganz verschiedene Umsetzung, indem sie sämmtlich unter Abgabe von Diäthylcarbonat in die Kohlensäureäther der betreffenden Phenole übergehen.

Die genannten drei Aether werden durch Kochen nicht verändert, wohl aber, wenn man sie im geschlossenen Rohr während 3—4 Stunden auf etwa 300° erhitzt. Die Umwandlung trifft nur einen geringen Theil der Substanz, ist aber ganz glatt, während bei stärkerem Erhitzen oder längerer Dauer der Einwirkung viel Schmieren gebildet werden.

Die Röhren öffnen sich unter starkem Druck (Kohlensäure). Leitet man einen Dampfstrom durch das äusserlich unveränderte Reactionsproduct, so geht ein farbloses Oel über, das grösstentheils aus unverändertem Ausgangsproduct besteht, und zurück bleibt ein bräunliches Oel, das bald zu strahligen Krystallen erstarrt, die beim

Umkrystallisiren aus Alkohol das Umwandlungsproduct in farblosen Prismen liefern.

Phenyläthylcarbonat geht über in **Diphenylcarbonat**, das bereits von **Kempf**[1]) aus Phenol und Phosgen erhalten wurde.

Ber. für $C_{13}H_{10}O_3$		Gefunden
C	72.90	73.09 pCt.
H	4.67	4.91 »

***p*-Tolyläthylcarbonat** liefert das bisher noch nicht beschriebene ***p*-Ditolylcarbonat** vom Schmelzpunkt 115°, das in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in kaltem und mässig löslich in heissem Alkohol ist. Alkoholisches Kali oder alkoholisches Ammoniak verseifen sofort in der Kälte zu *p*-Kresol und Kohlensäure.

Thymyläthylcarbonat, eine bisher nicht beschriebene, dicke, farblose, bei 260° unzersetzt siedende Flüssigkeit, die auch in einer Kältemischung nicht erstarrt, verwandelt sich durch Erhitzen auf 300° in **Dithymylcarbonat**, das bei 60° schmilzt und sonst den beiden vorigen Substanzen ganz ähnlich ist.

Ber. für $C_{21}H_{26}O_3$		Gefunden
C	77.30	77.29 pCt.
H	7.98	8.06 »

III. *o*-Nitrophenyläthylcarbonat.

o-Nitrophenol wird in kaltem Alkohol gelöst, dazu die zur Bildung des Phenolates nöthige Menge alkoholischen Kalis gegeben und mit so viel Wasser versetzt, dass gerade das ausgeschiedene Phenolat in Lösung geht. Man fügt allmählich Chlorkohlensäureäthyläther zu und fällt nach beendeter Reaction das gebildete *o*-Nitrophenyläthylcarbonat durch viel Wasser aus. Es bildet ein schweres, gelbes Oel, das unter starker Zersetzung bei 275—285° siedet. Es wurde nicht analysirt, sondern sofort der Reduction unterworfen.

o-Amidophenyläthylcarbonat.

Man löst den Nitrokörper in absolutem Alkohol, fügt rauchende Salzsäure hinzu und trägt Zinn in kleinen Portionen ein, das sich unter starker Erwärmung ohne Gasentwicklung löst.

Nach vollendeter Reduction versetzt man mit viel Wasser und erhält so den grössten Theil des gebildeten Amidoäthers in Gestalt einer farblosen Krystallmasse. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser zeigt er den Schmelzpunkt 95° und giebt auf die Formel

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{OCOOC_2H_5}$$

stimmende Zahlen:

[1]) Journ. für prakt Chemie (2) 1, 404.

Ber. für $C_9H_{11}O_3N$		Gefunden
C	59.67	59.49 pCt.
H	6.08	6.03 »
N	7.73	7.89 »

Er zeigt keine basischen Eigenschaften, ist ausnehmend löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem, mässig löslich in siedendem Wasser.

Anhydro-o-amidophenylkohlensäure.

Bei der Destillation des vorigen Körpers oder beim Erhitzen desselben auf 220—230° im Oelbad geht Alkohol weg und es bildet sich eine Verbindung von der Formel $C_7H_5NO_2$ (Schmp. 141°).

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{OCOOC_2H_5} = C_7H_5NO_2 + C_2H_5OH.$$

Ber. für $C_7H_5NO_2$		Gefunden
C	62.22	62.00 pCt.
H	3.70	4.12 »
N	10.37	10.72 »

Die Verbindung ist löslich in Alkalien und wird durch Säuren unverändert aus dieser Lösung gefällt. Löst man in der gerade zureichenden Menge Ammoniak und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht das Silbersalz, $C_7H_4AgNO_2$, in Gestalt eines farblosen, amorphen, beständigen Niederschlages:

Ber. für $C_7H_4AgNO_2$		Gefunden
Ag	44.63	44.44 pCt.

Durch Jodäthyl wird aus dem Silbersalz die ursprüngliche Verbindung neben schmierigen Producten zurückgebildet. Man erhält den Aether aber leicht, indem man die Substanz mit der äquivalenten Menge Kali in alkoholischer Lösung und mit Jodäthyl einige Zeit am Rückflusskühler kocht. Wasser scheidet dann ein Oel ab, das nach der Destillation (Siedep. 300°) in der Kälte erstarrt zu einer farblosen Krystallmasse, die schon auf der Hand schmilzt.

Ber. für $C_7H_4(C_2H_5)NO_2$		Gefunden
C	66.26	65.79 pCt.
H	5.52	5.69 »

Erhitzt man diesen Aether mit rauchender Salzsäure einige Zeit auf 180°, so geht er unter Aufnahme von Wasser glatt über in Kohlensäure und das Chlorhydrat des Aethylorthoamidophenols, das sich nach dem Erkalten im Zustande völliger Reinheit abscheidet:

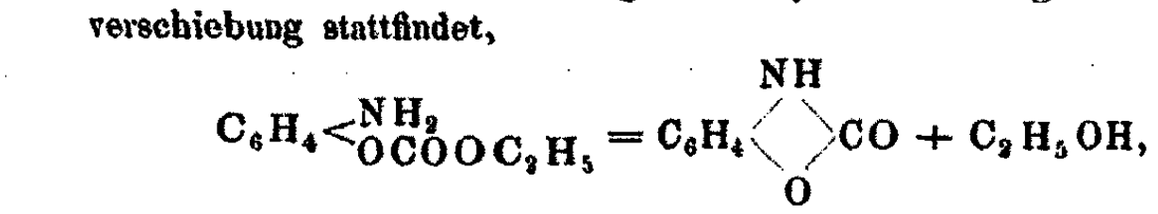
$$C_7H_4(C_2H_5)NO_2 + H_2O + HCl = \left(C_6H_4{<}^{NHC_2H_5}_{OH} + HCl\right) + CO_2.$$

Ber. für $C_8H_{12}NOCl$		Gefunden
C	55.33	55.09 pCt.
H	6.91	7.32 »
Cl	20.46	20.84 »

Durch diese Spaltung ist erwiesen, dass in dem Aether das Aethyl am Stickstoff sitzt und demselben also die Constitution

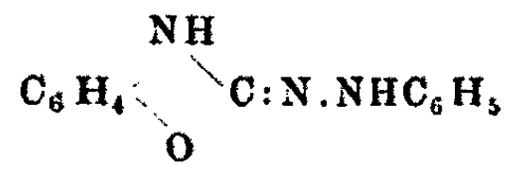


zukommt, so dass die Bildung der Anhydroverbindung ohne Atomverschiebung stattfindet,



vorausgesetzt, dass das Wasserstoffatom dieselbe Stelle einnimmt wie die Aethylgruppe im Aether.

Die Ketonnatur der Verbindung äussert sich in der Fähigkeit eine Phenylhydrazinverbindung zu bilden, die man erhält, wenn man 1 Molekül der Substanz mit 1 Molekül freiem Phenylhydrazin auf 180° erhitzt. Das Phenylhydrazid ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Löst man es in heissem, absolutem Alkohol und versetzt mit Wasser, so fällt es in gelben Nädelchen aus, die bei 208° schmelzen. Die Zusammensetzung



wird durch folgende Stickstoffbestimmung bestätigt:

Ber. für $C_{13}H_{11}N_3O$		Gefunden
N	18.66	18.92 pCt.

Auch α-Naphtylamin reagirt unter Wasseraustritt mit dem Anhydrokörper unter Bildung einer farblosen, amorphen, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung, die bei 270° noch nicht schmilzt.

Die Acetylverbindung entsteht leicht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid; sie krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 97—98°. (Ber. C = 61.02. H = 3.96; Gef. C = 60.96. H = 4.30.)

Man erhält sie auch aus der bei 77—78° schmelzenden Acetylverbindung des Amidoäthers beim Erhitzen auf 240°.

Die ringförmige Bindung ist eine verhältnissmässig feste, da sie durch Brom, Salpetersäure u. s. w. nicht gesprengt wird.

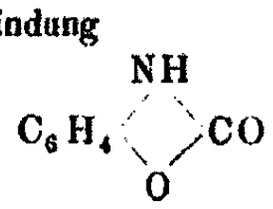
Rohe Salpetersäure erzeugt bei gelindem Erwärmen ein Mononitroderivat, das aus Wasser in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 256° krystallisirt und ein prachtvolles, sehr schwer lösliches Ammoniumsalz liefert. (Ber. N = 15.55 pCt. Gef. 15.75 pCt.)

Brom, zur Lösung der Anhydroverbindung in Chloroform gefügt, erzeugt sofort eine aus Wasser in schönen Blättchen krystallisirende Monobromverbindung vom Schmelzpunkt 196°.

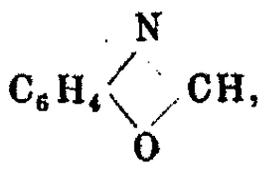
In der Absicht den Ketonsauerstoff durch Chlor zu ersetzen, liess ich Phosphorpentachlorid einwirken. Die Reaction erfolgt erst beim Erwärmen, verläuft aber in unerwünschter Weise, indem ein Wasserstoffatom im Benzolkern substituirt wird (Ber. f. $C_7 H_4 Cl N O_2 Cl$ = 20.94 gef. 20.56).

Versuche, von diesen Substitutionsproducten aus zu substituirten Amidophenolen zu gelangen, blieben ohne Erfolg, da stets eine gänzliche Zerstörung eintrat, wenn eine Wasseraufnahme bewirkt werden sollte.

Man kann die Verbindung



in Vergleich stellen mit Ladenburg's [1]) Methenylamidophenol,



da beide Körper neben dem Benzolring einen aus denselben Elementen in derselben Anordnung gebildeten fünfgliedrigen Ring enthalten. Ersetzt man den Phenolsauerstoff durch die Methylengruppe, so hat man das Oxindol.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass die Verbindung ein inneres Urethan darstellt, indem bei ihrer Bildung innerhalb eines Moleküles dasselbe stattfindet wie bei der Entstehung des Urethanes aus Diaethylcarbonat und Ammoniak zwischen zwei Molekülen.

[1]) Diese Berichte X, 1124.

476. Georg Bender: Ueber substituirte Chlorstickstoffe.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Lässt man auf den in der vorigen Abhandlung beschriebenen Körper

$$C_6H_4<^{NH}_{O}>CO$$

Chlorkalklösung bei Gegenwart von Salzsäure einwirken, so scheidet sich sofort eine grosse Menge in Wasser unlöslicher, farbloser Nädelchen ab, welche sich von dem ursprünglichen Körper dadurch unterscheiden, dass an Stelle zweier Atome Wasserstoff zwei Chloratome getreten sind, wie folgende, wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht scharf stimmende Analysen zeigen:

	Ber. für $C_7H_3NO_2Cl_2$	Gefunden		
C	41.17	42.13	42.11	pCt.
H	1.47	2.08	1.77	»
N	6.86	7.30	—	»
Cl	34.80	33.07	—	»

und wie noch genauer aus dem Verhalten des Körpers hervorgeht.

Das eine der beiden Chloratome ist sehr beweglich und kann daher nur an dem Stickstoff sitzen, während das andere, da es sich im aromatischen Kern befindet, äusserst fest gebunden ist.

Bringt man die Substanz mit einer concentrirten Hydrochinonlösung zusammen, so tritt bei gelindem Erwärmen sofort der Geruch des Chinons auf und nach dem Erkalten scheiden sich die charakteristischen Krystalle des Chinhydrons aus.

Durch die Einwirkung von Alkalien, Alkohol, Anilin, Salzsäure wird das Chloratom am Stickstoff herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt unter Bildung des in der vorigen Abhandlung beschriebenen, bei 196° schmelzenden Körpers

$$C_6H_3Cl<^{NH}_{O}>CO.$$

Ich habe es für der Mühe werth gehalten zu versuchen, ob die obige Reaction einer allgemeinen Anwendung fähig wäre, und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Acetanilid.

Eine concentrirte Lösung in Wasser wird mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt und so lange eine concentrirte Chlorkalklösung zugegeben, als noch ein Niederschlag entsteht. Unter geringer Temperaturerhöhung, die bei warmem Wetter Kühlung nöthig macht, scheiden sich farblose, in kaltem Wasser kaum lösliche Nädelchen ab, die nach dem Waschen mit Wasser sofort ganz rein sind. Sie enthalten ein

Atom Chlor an Stelle des Wasserstoffs am Stickstoff und haben also die Formel:

$$C_6H_5NCl(COCH_3)$$

Ber. für C_8H_8NClO		Gefunden
Cl	20.94	20.65 pCt.

Der Körper zeigt im Allgemeinen das Verhalten des vorigen. Er schmilzt bei 91° ohne jede Veränderung und lässt sich aus sehr verdünnter Essigsäure in schönen Krystallen erhalten.

Wird er auf 172° erhitzt, so nimmt die vorher farblose Flüssigkeit eine gelbe Farbe an, die rasch dunkel wird und nun erfolgt sofort ein explosionsartiges Aufwallen, hervorgerufen durch eine molekulare Umlagerung. Es geht nämlich hierbei der Körper fast ganz glatt in das isomere *p*-Chloracetanilid über, das am Schmelzpunkt 172° und an der Umwandlung in *p*-Chloranilin (Schmp. 70°) erkannt wurde.

Dieselbe Umlagerung bewirkt concentrirte Salzsäure in der Kälte unter heftiger Reaction. Erwärmt man den Körper mit absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, so löst er sich Anfangs unverändert auf, nach einigen Augenblicken erfolgt ein heftiges Aufwallen des Alkohols und sofort scheidet sich *p*-Chloracetanilid aus. Nimmt man zu diesem Versuche mehr als 2 g der Substanz, so erfolgt eine heftige Explosion.

Gegen kochendes Wasser ist der Körper beständig, schliesst man ihn aber mit Wasser bei 100° längere Zeit in eine Röhre ein, so erfolgt die beschriebene Umlagerung.

Durch Alkalien wird auch hier leicht das Chlor durch Wasserstoff zurückersetzt. Ebenso verhalten sich Aminbasen, die dabei ihrerseits in gechlorte Verbindungen übergehen.

Erwärmt man z. B. gleiche Moleküle des Chlorstickstoffs und des Paranitranilins, so erfolgt unter heftigem Aufwallen die Bildung von Acetanilid und *o*-Chlor-*p*-nitranilin, das so sehr bequem rein erhalten werden kann, wenn man das Reactionsproduct durch Wasser ausfällt und den Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. Es zeigte den Schmelzpunkt 106° und gab 20.51 pCt. Chlor, verlangt 20.58.

In kaltem Acetessigäther löst sich die Substanz leicht auf, nach kurzer Zeit tritt starke Temperaturerhöhung ein und es krystallisirt Acetanilid aus, indem jedenfalls Chloracetessigäther gebildet wird.

Succinimid

giebt den Körper

$$\begin{matrix} CH_2.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}\!\!>\!NCl,$$

der aus siedendem Benzol in grossen, farblosen Krystallen erhalten wird, die bei 148° ohne Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_4H_4O_2NCl$		Gefunden
Cl	26.59	26.50 pCt.

Er bildet sehr leicht Succinimid zurück durch Salzsäure, Alkalien u. s. w.

Benzamid

liefert die bei 116° schmelzende Verbindung

$$C_6H_5CONHCl,$$

die aus ihrer Lösung in Wasser in langen, farblosen Prismen anschiesst.

Ber. für C_7H_6NOCl		Gefunden
Cl	22.83	23.00 pCt.

Die Darstellung geschieht auf folgende Weise. Eine concentrirte kalte Lösung von Benzamid wird mit Essigsäure angesäuert und etwas concentrirte Chlorkalklösung zugegeben. Es scheidet sich ein Oel aus, das mit Aether ausgeschüttelt wird; dann setzt man wieder Chlorkalklösung zu, schüttelt aus u. s. w., bis nichts mehr ausfällt. So zu verfahren ist nöthig, weil man in Folge der eintretenden Trübung nicht sehen kann, ob sich noch etwas ausscheidet, und weil das Reactionsproduct durch einen Ueberschuss von Chlorkalk leicht zerstört wird. Nach dem Verdampfen des Aethers verbleibt ein Oel, dem ein die Augen heftig reizender Geruch anhaftet, herrührend von einer geringen Menge eines gelben Oeles, welches die sich bald ausscheidenden Krystalle durchtränkt.

Es wäre nun von grossem Interesse gewesen, in den beschriebenen Verbindungen an Stelle des so reactionsfähigen Chloratomes Atomgruppen einzuführen. Zahlreiche dahin zielende Versuche blieben indessen erfolglos, weil stets die vom Chlor verlassene Stelle durch Wasserstoff eingenommen wird.

Körper gleicher oder verwandter Art wie die beschriebenen sind schon mehrfach und nach verschiedenen Methoden erhalten worden. Ich erinnere an das Dichloräthylamin[1]) von Würtz, das Chloräthylacetamid von Norton[2]), das Chinonchlorimid von Schmitt[3]) und das Chinondichlordiimid von Krause[4]), sowie an die Körper, die A. W. Hofmann[5]) durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf Amide erhalten hat. In neuester Zeit hat Sandmeyer[6]) den ebenfalls hierher gehörigen Chlorimidokohlensäureäther dargestellt.

[1]) Tschermak, diese Berichte IX, 146.
[2]) Bl. 30, 106.
[3]) Journ. für prakt. Chemie [2] 8, 2.
[4]) Diese Berichte XII, 47.
[5]) Diese Berichte XV, 407 u. 753.
[6]) Diese Berichte XIX, 862.

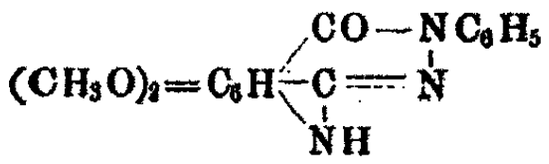
477. C. Liebermann: Ueber Opiansäurederivate.

[Theilweise vorgetragen in der Sitzung am 24. Mai vom Verfasser.]

(Eingegangen am 2. August.)

Mit Rücksicht darauf, dass bisher nur äusserst wenige aromatische *o*-Aldehydsäuren genauer erforscht sind, habe ich die in diesen Berichten XIX, S. 351 und 763 begonnene Untersuchung der Opiansäure und ihrer Abkömmlinge weiter fortgesetzt.

Amidohemipinphenylhydrazid (Azoopianphenylhydrazid),



Aus Azoopiansäure[1]) bildet sich das zugehörige Phenylhydrazinderivat weitaus schwieriger als die entsprechenden Verbindungen aus Opian- und Nitroopiansäure, und die Ausbeute ist weniger befriedigend, da ein Theil der Azoopiansäure unverändert bleibt.

Zur Darstellung werden 10 Theile Anhydro-*o*-amidohemipinsäure (Azoopiansäure) in 30—40 Theilen Alkohol suspendirt und mit einer Lösung von 7 Theilen salzsauren Phenylhydrazins und 10 Theilen krystallisirten Natriumacetats, die in 80—100 Theilen Wasser gelöst sind, versetzt. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler erscheint die Flüssigkeit braun und setzt beim Stehen bis zum folgenden Tage in etwas Harz eingebettete Krystalle ab. Letztere stellen aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind oder auch aus Benzol umkrystallisirt kleine, honiggelbe, glasglänzende, sehr flächenreiche Krystalle dar. Hr. Dr. Fock hat die Güte gehabt, letztere von Hrn. Münzing messen zu lassen, welcher darüber Folgendes mittheilt:

Tetragonal.

$$a : c = 1 : 0.5947.$$

Sehr kleine, glänzende Pyramiden.

---

[1]) Nachdem ich zuerst (l. c.) die Ansicht ausgesprochen und begründet habe, dass die sogenannte Azoopiansäure von Prinz Anhydro-*o*-amidohemipinsäure sei, und diese Ansicht durch die Untersuchung von Grüne (siehe unter den folgenden Abhandlungen) volle Bestätigung gefunden hat, habe ich, soweit es das Verständniss zuliess, im Obigen den älteren Namen durch die richtigere Bezeichnung ersetzt. Die reine Azoopiansäure (gef. 53.90 pCt. Kohlenstoff und 4.29 pCt. Wasserstoff, ber. 53.81 pCt. Kohlenstoff und 4.04 pCt. Wasserstoff) schmilzt übrigens nicht, wie Prinz angiebt, bei 184°, sondern bei 200° unter Zersetzung.

Beobachtete Formen: o = P (111), a = ∞P∞ (100), an einzelnen Krystallen wurde auch c = 0P (001) beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
o : o = 111 : 1$\bar{1}$1	= 54° 9′	—
o : o = 111 : 11$\bar{1}$	= 99° 45′	99° 34′
o : a = 111 : 100	= 62° 48′	62° 55′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Nähere optische Untersuchung wegen der Kleinheit der Krystalle nicht ausführbar.

Die Ausbeute betrug nur ca. 25 pCt. der theoretischen.

Ein Theil der angewendeten Anhydroamidohemipinsäure lässt sich aus den ersten wässrig alkoholischen Mutterlaugen durch Verjagen des Alkohols und Zusatz von Salzsäure zurückgewinnen.

Die Substanz schmilzt bei 222°; in concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salzsäure löst sie sich auf, fällt aber bei Wasserzusatz nicht wieder aus.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_3$
C	64.78	65.08 pCt.
H	5.16	4.41 »
N	14.53	14.25 »

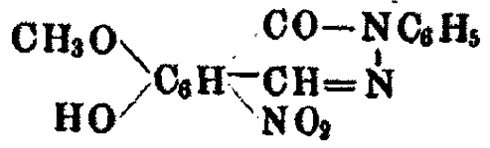
Amidoopianphenylhydrazid, $(CH_3O)_2=C_6H\begin{cases}CO-NC_6H_5\\CH=N\\NH_2\end{cases}$

wird durch Reduction des entsprechenden, früher beschriebenen Nitroopiazids mit Zinn und rauchender Salzsäure erhalten, wobei man, durch zeitweises Abkühlen des Gefässes Sorge trägt, dass die durch Erwärmen eingeleitete Reaction nicht allzu heftig wird. Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung wird am Bunsen'schen Ventil eingekocht und giebt beim Stehen oder Abdampfen farblose, glänzende Nadeln des salzsauren Salzes. Beim Auswaschen werden die letzteren indess durch Salzsäureverlust undurchsichtig und unlöslich, weshalb von ihrer Analyse abgesehen wurde. Aus der nicht zu verdünnten Lösung des Salzes fällt auf Ammonzusatz die Base in gelblichen Flocken aus, die sich an der Luft leicht grünlich färben. Aus Alkohol, worin die Base leicht löslich ist, durch vorsichtigen Wasserzusatz umkrystallisirt, erscheint sie in feinen Nädelchen von unscharfem Schmelzpunkte (137—143°).

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_3$
C	65.15	64.65 pCt.
H	5.49	5.05 »
N	14.41	14.14 »

Unter dem Mikroskop erschien die Substanz nicht ganz einheitlich. Neben den rosettenartig gruppirten Nadeln der Verbindung waren glänzende, flächenreiche Krystalle sichtbar, die an ihrer charakteristischen Form leicht als das vorhin beschriebene Amidohemipinphenylhydrazid erkannt werden konnten. Offenbar geht das Amidoopianphenylhydrazid durch Oxydation an der Luft zum Theil in die erstere Verbindung über, welche nur zwei Wasserstoffatome weniger enthält. So wurden auch hübsche Krystalle von Amidohemipinphenylhydrazid gefunden, als die entzinnte Lösung des salzsauren Amidoopianphenylhydrazids zufällig einige Tage an der Luft stehen geblieben war.

Normethylnitroopianphenylhydrazid,



Eigenthümlich verhält sich das früher beschriebene Nitroopianphenylhydrazid, wenn man seine alkoholische Lösung kurze Zeit mit alkoholischem Kali kocht. Schon nach einigen Minuten wird die Lösung dunkelbraun und scheidet dann plötzlich ein Kalisalz als schön orangegefärbte Gallerte ab, welches in Alkohol sehr schwer löslich ist und sich mit diesem Mittel sogar auswaschen lässt, während Wasser es sehr leicht löst. Aus dem in Alkohol suspendirten Kalisalz fällt Salzsäure eine eigelbe Säure, welche in etwas Eisessig gelöst, durch Zusatz von Alkohol zum Auskrystallisiren gebracht wird, wobei sie sich in charakteristischen glitzernden, gelben, rhombischen Blättchen absetzt, die bei 191° schmelzen. Die Verbindung ist aus dem Nitroopianphenylhydrazid dadurch entstanden, dass eins der Oxymethyle durch Abspaltung der Methylgruppe zu Hydroxyl verseift worden ist, wie dies auch für die Opiansäure selbst und viele ihrer Derivate bei verschiedenen Reactionen bekannt ist[1]).

Es ist das der Carbonylgruppe benachbarte Oxymethyl, welches hierbei Methyl verliert. Die Verbindung konnte leicht mit dem Normethylnitroopianphenylhydrazid identificirt werden, welches Hr. Elbel (siehe unter den folgenden Abhandlungen) aus Normethylnitroopiansäure mittelst Phenylhydrazins erhielt.

	Gefunden	Berechnet
C	57.42	57.50 pCt.
H	3.97	3.51 »

[1]) Nitroopiansäure gab in ähnlicher Weise mit Kali behandelt eine durch Salzsäure in schillernden gelben Blättchen fällbare Säure, deren Analyse auf Nornitroopiansäure stimmte. Die Substanz ist schwer ganz rein zu erhalten.

Das Kalisalz, $C_6H(OCH_3)(OK)(NO_2)<\begin{matrix}CO-N\,.\,C_6H_5\\ |\\ CH=N\end{matrix}$ welches beim Trocknen auf 105° ein karminrothes Pulver darstellt, ergab:

	Gefunden	Berechnet
K	10.93	11.11 pCt.

Opianoximanhydrid (Hemipinimid). Wenn Opiansäure (1 Molekül) in ihrem 9fachen Gewicht 80procentigen Alkohols gelöst, mit etwas mehr als 1 Molekül (1¼ Molekül) salzsauren Hydroxylamins 2—3 Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht wird, so beginnen schon während des Kochens nach einiger Zeit weisse, schön seideglänzende Nadeln sich auszuscheiden, die sich bis zum Breiigwerden des Kolbeninhalts vermehren, der beim Erkalten fast ganz erstarrt. Nach dem Abfiltriren kann man durch Zusatz von etwa noch ¼ Mal Hydroxylaminsalz zur Mutterlauge und Weiterkochen der Letzteren einen neuen Anschuss in geringerer Menge und ebenso einen dritten hervorrufen, doch beträgt die Gesammtausbeute nicht über 70 pCt. der theoretischen. In den Mutterlaugen findet man neben etwas unverändertem salzsaurem Hydroxylamin und Opiansäure hauptsächlich Hemipinsäure. Die Krystalle des gebildeten Oxims, welches ich aus weiter unten anzuführenden Gründen als Hemipinimid bezeichne, werden mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol oder aus eisessigsaurer Lösung durch Wasserzusatz umkrystallisirt und bilden dann lange, äusserst feine, farblose Nadeln, welche bei 228—230° schmelzen. Ihre alkoholische und namentlich auch die nur Spuren Substanz enthaltende, kalte, wässrige Lösung fluorescirt schön blau.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_9NO_4$
C	57.60	57.97 pCt.
H	4.55	4.34 »
N	7.00	6.76 »

Die Verbindung ist demnach nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}O_5 + NH_2OH\,.\,HCl = 2H_2O + C_{10}H_9NO_4 + HCl$$

aus gleichen Molekülen Opiansäure und Hydroxylamin durch Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden.

Nimmt man an, dass hierbei wie bei der Wirkung anderer Aldehyde auf Hydroxylamin in erster Linie die nicht fassbare Opianoximsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO_2H\\ CH_2-N-OH\end{matrix}$ entsteht, so condensirt sich diese in Folge der *o*-Stellung der Carboxyl- und aldehydischen Gruppe sofort unter Austritt eines zweiten Wassermoleküls weiter.

Die Verbindung ist in kochendem Wasser löslich und lässt sich unverändert aus demselben umkrystallisiren. Sie ist unzersetzt in Nadeln sublimirbar. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit

gelber Farbe und lässt sich damit längere Zeit im Wasserbade erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Ebenso verträgt sie das Kochen mit salzsäurehaltigem Eisessig. Gegenüber den schwachen Basen besitzt sie keine Säurenatur, da sie von Ammoniak und von Natriumcarbonat in der Kälte nicht gelöst wird. Von kaltem Barytwasser wird sie zwar gelöst, aber durch Kohlensäure grösstentheils unverändert wieder ausgefällt. Ammoniak löst sie beim Kochen, aber wohl nicht anders als Wasser, da beim Erkalten die Substanz wieder unverändert auskrystallisirt. Kaustische Alkalien lösen dagegen die Verbindung schon in der Kälte mit gelber Farbe, die aber nach wenigen Minuten verschwindet; nach kurzer Zeit wird aus dieser Lösung durch Mineralsäure noch unverändertes Anhydrid gefällt, nach einem Tage ist die Verbindung aber verändert und fällt nun auf Säurezusatz nicht mehr aus. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung entwickelt sich lebhaft Ammoniak, indem die Verbindung glatt in dieses und Hemipinsäure zerfällt.

Die Ausbeute ist hierbei so gut wie quantitativ gemäss der Gleichung:

$$C_{10}H_9NO_4 + 2KOH = C_{10}H_8K_2O_6 + NH_3.$$

Die aus der angesäuerten Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelte Hemipinsäure zeigte den richtigen Schmelzpunkt 180—181° und wurde noch weiter durch ihr beim Erhitzen entstehendes Anhydrid, ihre Blei- und Silberfällung und die Analyse:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6$
C	52.93	53.09 pCt.
H	4.60	4.62 »

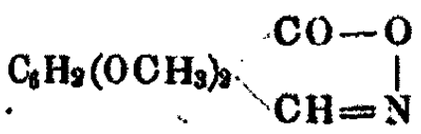
sowie durch diejenige ihres Silbersalzes:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8Ag_2O_6$
Ag	48.94	49.09 pCt.

identificirt.

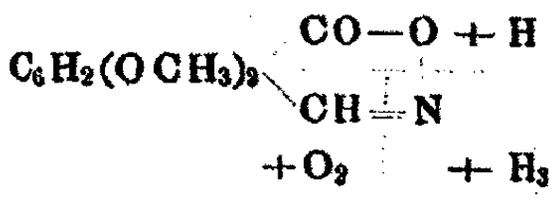
Für die aus Opiansäure und Hydroxylamin entstandene Verbindung lassen sich ihrer Entstehungsweise nach verschiedene Formeln ableiten, je nachdem man den Austritt des zweiten Wassermoleküls aus der wohl als in erster Phase gebildet anzunehmenden, aber allerdings nicht erhaltenen Opianoximsäure auffasst.

Ursprünglich war ich sehr geneigt, die Verbindung als ein eigenthümliches inneres Anhydrid der Opianoximsäure von der Constitution:



anzusprechen, da die sämmtlichen oben mitgetheilten Eigenschaften: die Nichtverbindbarkeit mit Ammoniak und Soda, die Salzbildung mit Alkali, und auch die Zerlegung in Hemipinsäure und Ammoniak, die

letztere, wenn man die Wasseraufnahme in folgender Richtung eintretend annimmt:



in dieser Formel eine leichte Erklärung und einen geeigneten Ausdruck finden.

Man könnte die Verbindung aber auch für das Halbnitril der Hemipinsäure: $C_6H_2(OCH_3)_2<^{CO_2H}_{CN}$ halten, wobei dann der Wasseraustritt aus der hypothetischen Opianoximsäure seitens des Oximhydroxyls und des Wasserstoffes des Aldehydrestes stattgefunden hätte. So sehr diese Formulirung nun aber auch dem quantitativen Zerfall in Hemipinsäure und Ammoniak als der gewöhnlichen Reaction derartiger Nitrile entspricht, so stehen ihrer Annahme doch andere Eigenschaften der Verbindung entgegen, namentlich die Unlöslichkeit in Ammon und Sodalösung, mit welchen doch eine, die freie Carboxylgruppe enthaltende Substanz sich unmittelbar verbinden sollte. Gegen die Auffassung als Halbnitril spricht auch die verhältnismäfsig grofse Beständigkeit der Verbindung gegen concentrirte Schwefelsäure, mit der man sie selbst im Wasserbade längere Zeit ohne Veränderung erhitzen kann.

Es ist mir nun aber gelungen nachzuweisen, dass der obigen Verbindung keine der beiden vorgenannten Formeln zukommt, sondern dass sie das den beiden genannten metamere Hemipinimid

$$C_6H_2(OCH_3)_2<^{CO}_{CO}>NH$$

darstellt.

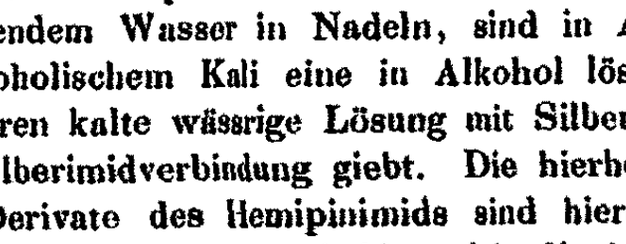
Letztere Verbindung ist bisher unbekannt geblieben und ich habe sie daher zum Vergleich auf dem üblichen Wege der Bildung derartiger Imide, nämlich durch Erhitzen von hemipinsaurem Ammoniak darzustellen versucht.

Hemipinsäure wurde zu diesem Behuf mit überschüssigem Ammoniak zur Trockne verdampft und die resultirende Masse im Kölbchen über freier Flamme erhitzt, bis das von entweichendem Ammoniak und Wasser herrührende heftige Schäumen nachlässt und die gelblich gewordene Masse ruhig fliesst. Diese wurde dann zuerst aus Alkohol, hierauf aus Wasser umkrystallisirt. Die so in prachtvollen Nadeln erhaltene Substanz erwies sich in jeder Hinsicht mit dem aus Opiansäure und salzsaurem Hydroxylamin erhaltenen Körper identisch.

Zum Ueberfluss wurde die Identität noch durch eine Analyse der auf letzterem Wege erhaltenen Verbindung bestätigt, welche scharf stimmende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	58.05	57.97 pCt.
H	4.53	4.35 »

Da eine directe Bildung des Hemipinimids aus Opiansäure und Hydroxylamin, wenigstens so lange man die bisher übliche Formel der Imide zweibasischer Säuren beibehält, nur etwa nach folgendem Schema stattfinden könnte:



wobei die Reaction des Hydroxylamins ganz abweichend von seiner sonstigen gegen Aldehyde verlaufen würde, die Entstehung von Hemipinsäureimid aus zuerst gebildeter Opianoximsäure aber nur durch eine Umlagerung erklärbar ist, so schien es mir erwünscht, zunächst entscheidend nachzuweisen, dass bei der Bildung des Hemipinimids aus hemipinsaurem Ammon nicht etwa eine Umlagerung in eine der oben besprochenen Formeln stattfindet, sondern dass das Hemipinimid dem Phtalimid vollständig analog sei.

Schon die früher bei der Beschreibung des Hemipinimids aus Opiansäure und Hydroxylamin angeführten äusseren Eigenschaften sind denen des Phtalimids durchaus analog. Hemipinimid schmilzt bei 228—230°; der Schmelzpunkt des Phtalimids wird meist zu 226—229°[1]) angegeben und wurde von mir bei 232° gefunden.

Phtalimid wie Hemipinimid sind unzersetzt sublimirbar, krystallisiren aus siedendem Wasser in Nadeln, sind in Alkali löslich und geben mit alkoholischem Kali eine in Alkohol lösliche Kaliumimidverbindung, deren kalte wässrige Lösung mit Silbernitrat eine weisse Fällung der Silberimidverbindung giebt. Die hierhergehörigen bisher unbekannten Derivate des Hemipinimids sind hierunter beschrieben. Nur in dem einen Punkt unterscheiden sich die beiden Imide, dass die Lösungen des Hemipinimids eine ausgezeichnete Fluorescenz zeigen, die denen des Phtalimids abgeht, und die daher erst durch den Hinzutritt der beiden Oxymethylgruppen bedingt wird, welche im Hemipinimid für zwei Wasserstoffatome des Phtalimids stehen.

Hemipinimidkalium, $C_{10}H_8O_4.NK$. Zu seiner Darstellung reibt man Hemipinimid mit kaltem alkoholischem Kali an, wobei das Imid zuerst erweicht und in Lösung geht, um bald darauf auf dem alkoholischen Kali zu einem Brei der weissen Kaliumverbindung zu erstarren. Diese löst sich in kaltem absolutem Alkohol fast gar nicht,

[1]) Sandmeyer (diese Berichte XVIII. 1493) giebt 227°, Cohn (Ann. d. Chem. Bd. 205, S. 301) 238° an.

so dass sie damit ausgewaschen werden kann, wobei sie krystallinisch wird.

Hemipinimidsilber, $C_{10}H_8O_4NAg$. Hemipinimidkalium löst sich in kaltem Wasser spielend auf. Silberlösung fällt einen ziemlich lichtbeständigen, weissen, auch in Alkohol und Aether unlöslichen Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	34.68	34.40 pCt.

Um den chemischen Charakter des Hemipinimids noch besser zu fixiren, wurde die Darstellung des Hemipinäthylimids auf den beiden theoretisch angezeigten Wegen versucht.

Hemipinäthylimid, $C_{10}H_8O_4 . NC_2H_5$. Trockenes Hemipinimidkalium wurde in der von Graebe[1]) für die Darstellung von Phtaläthylimid angegebenen Weise mit Jodäthyl im Rohr 1 Stunde auf 150° erhitzt. Die Umsetzung war vollständig. Das Product aus siedendem Wasser umkrystallisirt, erschien in schönen farblosen Nadeln, welche denen des Hemipinimids durchaus glichen, und deren Lösung dieselbe schöne Fluorescenz wie jene zeigten. Der Schmelzpunkt liegt aber, im Gegensatz zu dem hohen des Phtalimids, schon bei 96—98° und diese Schmelzpunktserniedrigung durch Eintritt des Aethyls ist wieder ganz analog derjenigen zwischen Phtalimid und Phtaläthylimid, welch' letzteres bei 78—79° schmilzt. — Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Benzol äusserst leicht löslich, aus den beiden ersteren schiesst sie bei Wasserzusatz, aus dem letzteren beim Verdunsten oder bei Ligroïnzusatz in schönen Nadeln an.

Dass das Aethyl hier einen Imidwasserstoff ersetzt, wurde dadurch erwiesen, dass dieselbe Verbindung auch aus hemipinsaurem Aethylamin, einer in schönen gelblichen Nadeln krystallisirenden, sehr leicht löslichen Verbindung erhalten wurde. Wird die letztere trocken erhitzt, so verhält sie sich dem hemipinsauren Ammon ganz analog. Auch hier ist die Ausbeute an Hemipinäthylimid fast quantitativ. Die Identität war in allen Eigenschaften zweifellos. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	61.41	61.28 pCt.
H	5.75	5.53 »

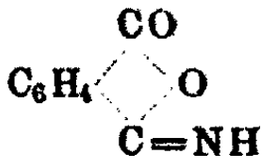
Das Vorstehende beweist unzweideutig, dass das Product aus Opiansäure und Hydroxylamin Hemipinimid ist und dass letzteres dem Phtalimid analog ist und eine Imidgruppe enthält.

Wenn nun die Bildung eines Hemipinimids $C_6H_2(OCH_3)_2<^{CO}_{CO}>NH$ bei dieser Reaction auch nur durch eine Umlagerung erfolgen kann,

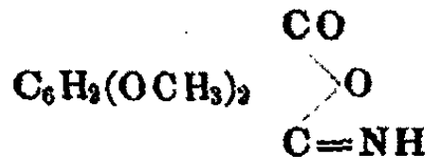
[1]) Diese Berichte XVII, 1174.

so ist sie doch aus dem Grunde von hohem Interesse, weil sie an neuerdings in der Phtalsäurereihe gemachten Beobachtungen ihre volle Analogie findet. Es muss hierfür nochmals darauf hingewiesen werden, dass die als Hemipinimid erkannte Verbindung, wie oben ausgeführt, ihrer Entstehungsweise nach auch das Halbnitril der Hemipinsäure, d. h. das Derivat einer *o*-Cyanbenzoësäure (Halbnitril der Phtalsäure) hätte sein können. Nun hat Sandmeyer[1]) gezeigt und Tiemann[2]) und Müller bestätigt, dass die *o*-Cyanbenzoësäure, welche nach Sandmeyer's Reaction aus *o*-Amidobenzoësäure entstehen sollte, nicht erhalten wird, weil sie sich während der Reaction in Phtalimid umlagert.

Diese Umlagerung hat Sandmeyer zwar unter Annahme der üblichen Formel des Phtalimids $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$ zu erklären versucht, doch, wie mir scheint, etwas gezwungen. Viel einfacher dürfte es sein, die Formel des Phtalimids (und entsprechend des Hemipinimids) in folgender Weise anzunehmen:

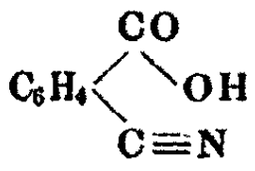


Phtalimid

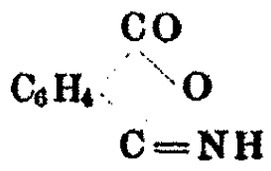


Hemipinimid.

Mit dieser Formel, welche auch schon Graebe (l. c.) als möglich angedeutet hat, stimmt das gesammte Verhalten des Phtalimids mindestens ebensogut wie mit der älteren Formel überein. Sie hat zudem den Vortheil, die Bildung des Phtalimids aus Phtalylchlorid besser zu erklären sowie die Umlagerung der *o*-Cyanbenzoësäure zu Phtalimid, welche sich dann auf eine blosse Verschiebung des Carboxylwasserstoffs an den *o*-Nitrilstickstoff beschränkt:



o-Cyanbenzoësäure



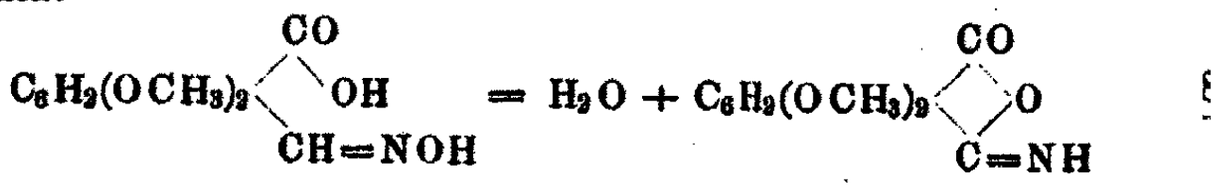
Phtalimid.

Diese Formel der Phtalimidgruppe hat auch den Vortheil, dass es dann stets dasselbe Sauerstoffatom des Phtalsäureanhydrids ist, welches sowohl bei der Bildung des Phtalylchlorids als des Phtalimids oder der Phtaleïne in Reaction tritt.

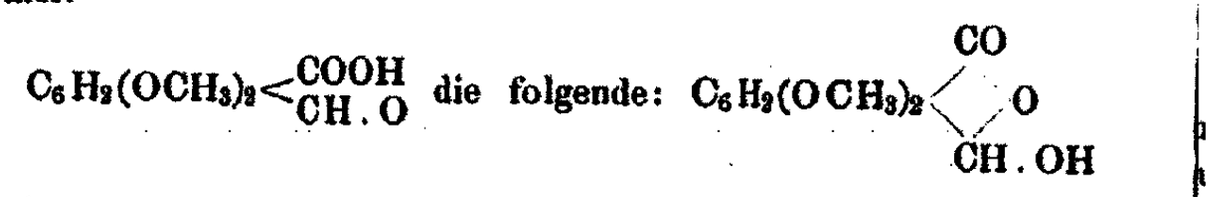
Nimmt man diese Formel des Phtalimids an, so wird auch die Bildung des Hemipinimids aus Opiansäure und Hydroxylamin viel verständlicher. Aus der hypothetischen Opianoximsäure braucht dann

[1]) Diese Berichte XVIII, 1499.
[2]) Diese Berichte XIX, S. 1478 u. 1498.

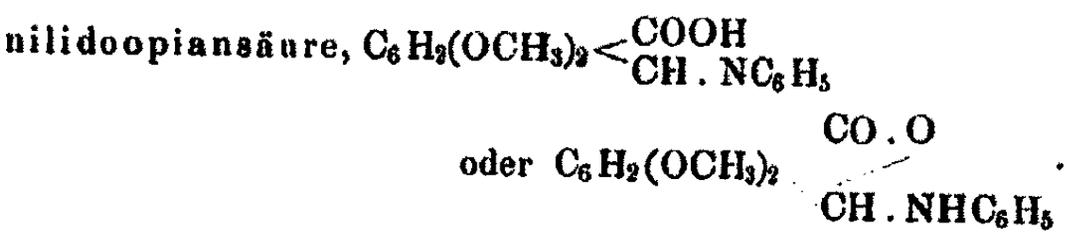
der Austritt der zweiten Wassermolekel nur folgendermaassen stattzufinden:



Die aus Vorstehendem sich ergebenden fortwährenden gegenseitigen Einwirkungen der Orthosubstituenten in der Opiansäure, regten von neuem den bereits früher von mir geäusserten Gedanken an, ob dieser Säure als Orthoaldehydsäure nicht vielleicht statt der Formel:



beizulegen sei. Aus diesem Grunde habe ich, zum Theil in Gemeinschaft mit Dr. Kleemann (siehe d. folg. Abhandlung) die Opiansäure namentlich in ihren aldehydischen Reactionen eingehend weiter verfolgt. Nach meinen bisherigen Erfahrungen scheint bald die eine bald die andere dieser Formeln dem Verhalten der Opiansäure besser zu entsprechen, doch ist eine endgültige Entscheidung zwischen beiden vorderhand noch nicht möglich. Es bleibt daher in dieser Hinsicht bisweilen die Wahl zwischen mehreren Formeln. Das thatsächliche Material lasse ich hier folgen:



Diese Verbindung entsteht bei etwa 10 Minuten langem Kochen gleicher Gewichte Opiansäure und Anilin in ihrem 10—15fachen Gewicht Eisessig. Die Masse erstarrt beim Erkalten zu schönen, weissen Blättchen, welche mit Wasser gewaschen und durch Fällen ihrer Benzollösung mit Aether umkrystallisirt werden. Die Verbindung schmilzt bei 186—187°.

	Gefunden	Berechnet
C	67.58	67.37 pCt.
H	5.31	5.26 »

Die Verbindung ist in kaltem Ammoniak, Sodalösung und sehr verdünntem Alkali unlöslich, was der zweitangeführten Formel entsprechender scheint. Von Alkali stärkerer Concentration wird sie aber gelöst und aus dieser Lösung durch einen grossen Alkaliüberschuss in Form eines öligen Kalisalzes gefällt. Aus der alkalischen Lösung fällt Säure nach kurzem Stehen die unveränderte Substanz,

nach einiger Zeit oder nach dem Lösen in warmem Kali, kohlensaurem Kali oder Ammon erweist sie sich aber zu Opiansäure und Anilin zerfallen. Verdünnte Salzsäure löst Anilidoopiansäure nicht, stärkere fällt zuerst ein gelbliches Salz, und löst dann die Verbindung auf, welche dabei in ihre Bestandtheile Opiansäure und Anilin zerfällt.

Anilidonitroopiansäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)(CH=NC_6H_5)$. Zur siedenden Lösung von Nitroopiansäure in Eisessig wird das gleiche Gewicht Anilin gegeben und nur noch wenige Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen fällt man die Verbindung durch Einrühren in Wasser, trocknet und fällt sie aus der Lösung in Benzol mittelst Ligroïn aus. Sie bildet schöne, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 183—184°.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_6$
C	57.97	58.18 pCt.
H	4.61	4.24 »
N	8.78	8.48 »

Aus Benzol krystallisirt sie in gelben Nadeln, welche Krystallbenzol enthalten, das beim Erwärmen unter Matt- und Hellerwerden der Krystalle entweicht.

In Alkali erscheint die Verbindung auf den ersten Augenblick unlöslich. Diese Erscheinung rührt aber nur von der Bildung eines schwer löslichen Kalisalzes her, da die Substanz bei Zusatz von Wasser sogleich in Lösung geht.

Das Kalisalz, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2K)(CH=NC_6H_5)$, fällt aus der verdünnten Lösung durch Alkaliüberschuss in gelben Blättchen aus, die auf Porzellan abgesaugt und bei 105° getrocknet die obige Zusammensetzung des normalen Salzes zeigten.

	Gefunden	Berechnet	
K	10.49	10.36	10.59 pCt.

Durch Säuren wird unveränderte Anilidonitroopiansäure gefällt.

Hier mögen noch einige nebenbei gemachte Beobachtungen Platz finden.

Nitrohemipinsäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2(CO_2H)_2$. Diese Säure vermochte Prinz [1]) nicht bei directer Oxydation der Nitroopiansäure zu erhalten. Ich fand, dass sie sehr leicht mit quantitativer Ausbeute (73 pCt. Nitrohemipinsäure nebst 26 pCt. zurückgewonnener Nitroopiansäure) entsteht, wenn man Nitroopiansäure mit ihrem 4fachen Gewicht abgeblasener rauchender Salpetersäure etwa 1 Stunde am aufsteigenden Kühler kocht. Sie schmilzt bei 166° (nicht 155°) unter Zersetzung, und hat im übrigen die von Prinz angegebenen Eigen-

[1]) Journ. pr. Chem. [2], 24, 361.

schaften. Beim Trocknen auf 120° ist sie wasserfrei (Prinz trocknete nur bei 105° und nimmt ½ Mol. Krystallwasser an).

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_9(NO_2)O_8$
C	44.67	—	44.28 pCt.
H	3.64	—	3.32 »
N	5.18	5.34	5.16 »

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, entwickelt trockene Nitrohemipinsäure lebhaft Wasser und geht in eine aus Benzol und Aether in gelblichen Säulen anschiessende Verbindung, wahrscheinlich das Anhydrid, über. Bei noch höherer Temperatur giebt sie auch noch Kohlensäure ab, wobei aber auch gleichzeitig Bräunung der Substanz unter tiefergehender Zersetzung erfolgt.

Opiansäureanhydrid, $C_6H_2(OCH_3)_2(COH)CO.O.CO.C_6H_2.(OCH_3)_2.COH$. Wöhler fand zuerst, dass Opiansäure beim Ueberschmelzen in eine porzellanartig erstarrende Masse übergeht, welche in Wasser, Alkohol und selbst in Alkali unlöslich ist, und dieselbe Zusammensetzung wie Opiansäure haben sollte.

Wegscheider [1]) beschreibt die Verbindung als Triopianid von neuem und giebt ihr die Formel $C_{30}H_{28}O_{14}$, entstanden aus 3 Mol. Opiansäure, welche 1 Mol. Wasser verloren haben.

Ich habe die Verbindung durch 2stündiges Erhitzen von Opiansäure im trockenen Luftstrom bei 160° dargestellt, und durch Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Eisessig unter Wasserzusatz in hübschen unscharf bei 223—225° schmelzenden Nadeln erhalten, die besonders gut aus heissem Aceton krystallisiren und dann den Schmelzpunkt scharf bei 234° zeigen. In den Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen stimmt die Verbindung mit den darüber von Wegscheider gemachten Angaben überein, und auch seine Schmelzpunktsangabe (225—227°) stimmt für die nicht aus Aceton krystallisirte Substanz. Bei der Analyse erhielt ich aber andere Zahlen als Wegscheider, welche zu einem Anhydrid führen, das aus 2 Mol. Opiansäure minus 1 Mol. Wasser entstanden ist. Die Analysensubstanzen rührten von verschiedenen Darstellungen her.

	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{18}O_9$
C	59.27	59.42	59.70 pCt.
H	4.63	4.54	4.47 »

Der Versuch, das beim Erhitzen aus der Opiansäure austretende Wasser direct quantitativ zu bestimmen, lieferte stets aus dem Grunde etwas zu niedrige Zahlen, weil immer ein Theil der Opiansäure unverwandelt bleibt.

Durch Kochen mit Alkalien geht das Anhydrid allmählich unter vollständiger Umwandlung in Opiansäure in Lösung. Concentrirte

[1]) Monatsh. Bd. IV, S. 262.

Schwefelsäure löst das Anhydrid schon in der Kälte; nach dem Eingiessen in Wasser findet man es gänzlich in Opiansäure zurückverwandelt. Mit starker Salpetersäure geht das Anhydrid glatt in die gewöhnliche Nitroopiansäure über.

Das Chlorid der Opiansäure durch Behandeln derselben mit Phosphorsuperchlorid zu erhalten, gelang Prinz nicht. Auch ich konnte diese Verbindung nicht fassen, als ich eine Mischung von gleichen Molekülen Opiansäure und Phosphorsuperchlorid in Phosphoroxychlorid erwärmte, und nach Beendigung der Reaction in Ligroïn goss. Der ausfallende weisse Niederschlag, in Xylol gelöst und von neuem mit Ligroïn gefällt, zeigte zwar zunächst einen niedrigen Schmelzpunkt (c. 92°) und enthielt Chlor, verlor dasselbe aber sehr bald selbst im Luftpumpenexsiccator vollständig, und erwies sich dann als das vorstehend beschriebene Anhydrid, das hier sofort einen scharfen Schmelzpunkt bei 234° zeigte und bei der Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	59.49	59.70 pCt.
H	4.58	4.47 »

Organ. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

---

478. C. Liebermann und S. Kleemann: Ueber Opiansäurederivate.

(Eingegangen am 11. August.)

Bei Versuchen, den Aldehydrest der Opiansäure in den Acrylsäurerest $-CH=CH-CO_2H$ umzuwandeln, sind wir auf eigenthümliche Verhältnisse gestossen, über welche wir nachstehend berichten wollen.

Acetylopiansäure, $C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\ \\ O\\ \\ CH(OC_2H_3O).\end{cases}$

Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Theil Opiansäure mit 1 Theil entwässerten Natriumacetats und 4—5 Theilen Essigsäureanhydrid scheiden sich schon während des Erhitzens allmählich blättrige Krystalle aus der ursprünglich flüssigen Mischung aus. Nach dem Erkalten wird das überschüssige Essigsäureanhydrid durch 24stündiges Stehen mit kaltem Wasser fortgenommen, und die zurückbleibende

Verbindung aus siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei sie sich in bei 120—121° schmelzenden Nadeln ausscheidet.

	Gefunden	Berechnet
C	56.71	57.14 pCt.
H	4.95	4.77 »

Der Verbindung fehlt der Säurecharakter, sie löst sich in der Kälte, wenigstens nicht sogleich, weder in Ammon und kohlensaurem noch selbst kaustischem Alkali auf. Beim Kochen mit denselben Reagentien zerfällt sie jedoch in Opiansäure und Essigsäure.

Nach Zusammensetzung und Entstehungsweise könnte man diese Substanz wohl für ein gemischtes Anhydrid, Opianessigsäureanhydrid $C_6H_2(OCH_3)_2(COH)(CO.O.CO.CH_3)$ ansehen. Die Beständigkeit dieser und der folgenden analogen Verbindungen beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser macht aber diese Auffassung weniger wahrscheinlich als die durch die Ueberschrift bereits angedeutete.

Es scheint uns nämlich sehr wohl möglich, dass die Opiansäure in ihren Reactionen nicht nur als *o*-Aldehydcarbonsäure $<\begin{matrix}COOH\\C.O.H\end{matrix}$, sondern bisweilen auch als isomeres inneres Anhydrid $\begin{matrix}CO\\ \diagdown\\ \diagup\\CH(OH)\end{matrix}\!\!>O$ dürfte reagiren können, wodurch sich dann in der Verbindung ein durch Säureradicale ersetzbarer Wasserstoff und der Charakter der Verbindung als eines Lactons ergeben würde. Eine definitive Entscheidung zwischen beiden Formeln zu treffen, scheint uns indessen bisher verfrüht.

Opiansäureäther, an Stelle der Opiansäure angewendet, reagirt unter den obigen Verhältnissen nicht, doch steht dies Verhalten mit beiden Formeln im Einklang.

Acetylnitroopiansäure, $C_6H(NO_2)(OCH_3)_2\begin{matrix}CO\\ \diagdown\\ \diagup\\CH(OC_2H_3O)\end{matrix}\!\!>O$.

Nitroopiansäure geht bei der entsprechenden Behandlung mit essigsaurem Natron und Essigsäureanhydrid in eine gelbe Verbindung über, die zuerst aus siedendem Wasser, dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Von Sodalösung wird sie in der Kälte nicht gelöst, beim Kochen aber in Essigsäure und Nitroopiansäure zerlegt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{11}NO_8$
C	48.40	48.48 pCt.
H	4.02	3.71 »
N	5.30	4.72 »

Nitroopiansäureäthylester zeigt die Reaction nicht.

Da die für die Acetylverbindungen sich ergebenden Zahlen, namentlich für die nitrofreie Säure, denen der Ausgangssubstanz sehr nahe liegen, wurden ferner noch die Propionylverbindungen untersucht.

Propionylopiansäure, $C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\O\\CH(OC_3H_5O),\end{cases}$

in analoger Weise dargestellt, bildet schöne Nadeln, die bei 111° schmelzen, und verhält sich wie die vorhergehenden Verbindungen.

	Gefunden	Berechnet
C	58.33	58.65 pCt.
H	5.33	5.27 »

Die entsprechenden Verbindungen der sog. Azoopiansäure:

(Acetylazoopiansäure). Anhydroacetamidohemipinsäure, $C_{10}H_8(C_2H_3O)NO_5$, bei 164° unter Zersetzung schmelzende Nadeln:

	Gefunden	Berechnet
C	54.16	54.34 pCt.
H	4.71	4.15 »
N	5.27	5.28 »

und Anhydropropionamidohemipinsäure, $C_{10}H_8(C_3H_5O)NO_5$, bei 139° schmelzend:

	Gefunden	Berechnet
C	55.38	55.91 pCt.
H	4.75	4.65 »
N	5.89	5.56 »

sind so leicht zersetzlich, dass sie sich schon bei nicht ganz vorsichtigem Trocknen in ihre Componenten zerlegen und gehören daher und namentlich im Hinblick auf die auffallende, bei den vorhergehenden Verbindungen nicht vorhandene, blaue Fluorescenz ihrer wässrigen Lösungen wahrscheinlich einer etwas andersartigen Constitution an, wofür vielleicht der gleichzeitig vorhandene Imidrest den Grund abgiebt.

Da es hiernach nicht gelingen wollte, von der Opiansäure und deren Substitutionsproducten aus mittelst des Essigsäureanhydrids zu deren Zimmtsäurederivaten zu gelangen, so wurde die Wirkung der Malonsäure gegen die aldehydische Gruppe der Opiansäure in Untersuchung genommen.

Mekoninessigsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\O\\CH.CH_2.CO_2H\end{cases}$

3 Gewichtstheile Opiansäure wurden mit 1½ Gewichtstheilen Malonsäure und 2 Gewichtstheilen Eisessig 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Zweckmässig setzt man der Mischung noch 1½ Theile entwässertes Natriumacetat zu, wodurch sich die Reaction bei weitem glatter und in der Hälfte der Zeit vollzieht. Die Reaction verläuft unter Kohlensäureentwicklung; das Product erstarrt schliesslich zu einer farblosen Krystallmasse, welche aus Wasser umkrystallisirt eine reichliche Ausscheidung glänzender Nadeln ergiebt, die bei 167° schmelzen, sauer reagiren, sich in Ammoniak lösen und durch Säure wieder gefällt werden [1]). Die Zusammensetzung der Substanz ergiebt sich zu $C_{13}H_{12}O_6$.

	Gefunden I.	II.	Berechnet
C	57.83	57.96	57.14 pCt.
H	4.73	4.52	4.77 »

Die Zusammensetzung der Salze und Ester der Säure zeigt, dass dieselbe einbasisch ist.

Die wässrige Lösung ihres Ammonsalzes fällt aus Kupfervitriollösung einen blauen, aus kochendem Wasser krystallisirenden Niederschlag; aus Silberlösung einen weissen, aus siedendem Wasser in Wärzchen erhältlichen; Bleiacetat giebt eine weisse Fällung, die, im Ueberschuss des Fällungsmittels zuerst löslich, sich gleich darauf von neuem in unlöslicher Form abscheidet. Das Baryumsalz ist löslich, während das Calciumsalz alsbald in Nadeln ausfällt.

Mekoninessigsaures Silber,

$C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\O\\CH-CH_2-CO_2Ag\end{cases}$

	Gefunden I.	II.	Berechnet
Ag	29.61	29.41	30.08 pCt.

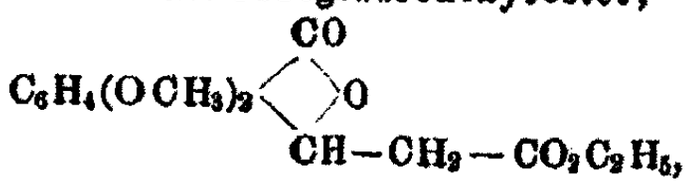
Mekoninessigsaurer Kalk,

$\left(C_6H_2(OCH_3)_2\begin{cases}CO\\O\\CH-CH_2-CO_2\end{cases}\right)_2Ca.$

	Gefunden I.	II.	Berechnet
Ca	6.99	7.08	7.38 pCt.

[1]) In geringer Menge entsteht daneben zuweilen Opiansäureanhydrid.

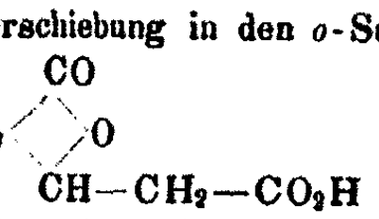
Mekoninessigsäureäthylester,

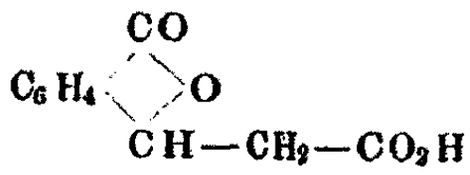


durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung dargestellt, krystallisirt in hübschen, bei 82.5° schmelzenden Blättchen, die in Alkohol, Aether und in heissem Wasser löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
C	60.35	60.00 pCt.
H	5.73	5.75 »

Die Mekoninessigsäure hat nun zwar die atomistische Zusammensetzung des gesuchten Zimmtsäurederivats der Opiansäure, dessen Entstehung aus Opiansäure und Malonsäure unter Entwicklung von Kohlensäure auch leicht verständlich wäre, indessen stimmen ihre Eigenschaften nicht mit denen überein, welche einer Verbindung $C_6H_2(OCH_3)_2{<}^{CO_2H}_{CH=CH-CO_2H}$ zukommen müssten. Zunächst ist die Säure durchweg ein- statt zweibasisch, ferner addirt sie kein Brom, da sie auch nach 24stündigem Stehen mit einem Molekül desselben keine Entfärbung herbeiführt.

Hiernach war es wahrscheinlich, dass an Stelle der erwarteten Säure sich durch Wasserstoffverschiebung in den *o*-Substituenten die metamere Säure  gebildet haben möchte. Einer Säure dieser Formel würden auch die beobachteten Eigenschaften zukommen. Eine ganz analoge Säure



an Stelle des erwarteten Akrylsäurederivats erhielt Gabriel[1]) bei der Reduction der Phtalylessigsäure. Diese beiden Säuren zeigen nun einen vollständigen Parallelismus ihrer Reactionen. Da



die allgemein angenommene Formel des Mekonins ist, haben wir unsere Säure als Mekoninessigsäure bezeichnet.

[1]) Diese Berichte X, 2201.

Die Mekoninessigsäure ist demnach eine Lactonsäure, welche durch geeignete Wasserzufuhr in eine zweibasische Oxysäure übergehen sollte.

Diese Ueberführung gelingt in der That, wie bei den Lactonsäuren, durch Behandlung mit Barythydrat.

Barytwasser übt in der Kälte diese Einwirkung nicht aus, da aus der so entstehenden Lösung des Baryumsalzes durch Chlorkalciumlösung wieder das oben beschriebene einbasische sehr charakteristische Kalksalz gefällt wird. Wird aber die Mekoninessigsäure mit Barytwasser einige Zeit gekocht und der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, so resultirt das Baryumsalz einer neuen um 1 Molekül Wasser reicheren zweibasischen Säure.

Opianylessigsaures Baryum,

$$\left(C_6H_2(OCH_3)_2{<}\begin{matrix}CO_2H\\CH(OH)-CH_2-CO_2\end{matrix}\right)_2Ba,$$

wird beim Eindunsten der Lösung im Vacuum in glänzenden, kreuzweis gestellten Säulchen erhalten. Das Krystallwasser derselben wurde nicht bestimmt, bei 120° getrocknet ergab die Substanz:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ba	33.99	33.34	33.82 pCt.

Opianylessigsaures Silber,

$$C_6H_2(OCH_3)_2{<}\begin{matrix}CO_2Ag\\CH(OH)-CH_2-CO_2Ag.\end{matrix}$$

Weisser, krystallinischer Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	44.58	44.63 pCt.

Die freie Opianylessigsäure ist nicht existenzfähig, da man beim Zersetzen ihres Baryum- oder Silbersalzes mit Schwefel- resp. Salzsäure stets Mekoninessigsäure zurückerhält. Auch als zur Vermeidung jeglicher Erwärmung und jedes Säureüberschusses das in Alkohol suspendirte Silbersalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das alkoholische Filtrat im Vacuum verdunstet wurde, war der Effect derselbe.

Auffallend ist es, dass der Ester der Opianylessigsäure nicht erhalten wurde, als das zweibasische Silbersalz dieser Säure bei Wasserbadhitze mit Jodmethyl im Einschlussrohr behandelt wurde. Vielmehr bildet sich unter Abspaltung von Methylalkohol der

Mekoninessigsäuremethylester,

$$C_6H_2(OCH_3)_2{<}\begin{matrix}CO\\O\\CH-CH_2-CO_2CH_3,\end{matrix}$$

welcher aus Benzol durch Fällung mit Ligroïn in Gestalt glänzender gestreckter Plättchen vom Schmelzpunkt 124° erhalten wurde.

	Gefunden	Berechnet
C	58.79	58.65 pCt.
H	5.52	5.27 »

Die Identität dieser Verbindung mit Mekoninessigsäuremethylester wurde noch dadurch festgestellt, dass die gleiche Verbindung auch aus einer mit Salzsäuregas gesättigten methylalkoholischen Lösung von Mekoninessigsäure erhalten wurde.

Normekoninessigsäure, $C_6H_2(OH)_2\begin{matrix}CO\\ \diagup\diagdown O\\ CH-CH_2-CO_2H\end{matrix}$.

Ehe wir noch die Gewissheit erlangt hatten, dass die Mekoninessigsäure nicht das metamere Zimmtsäurederivat sei, hielten wir es für wünschenswerth, die Mekoninessigsäure der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs zu unterwerfen. Die Versuche mit Natriumamalgam führten aber nicht zum Ziel, da sie neben unveränderter Substanz nur ölige, nicht in analysenreinem Zustande gewinnbare Producte lieferten.

Daher wurde Mekoninessigsäure mit Jodwasserstoffsäure von 1.72 spec. Gew. und rothem Phosphor 1 Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierbei condensirten sich im Kühler Tropfen einer öligen Flüssigkeit, welche, als die Operation demgemäss am absteigenden Kühler vorgenommen wurde, farblos übergingen und durch specifisches Gewicht, Siedepunkt, Geruch und Jodgehalt leicht als Jodmethyl erkannt werden konnten.

Die nach beendeter Reaction im Kolben befindliche Flüssigkeit wurde mit Wasser etwas verdünnt und vom rothen Phosphor abfiltrirt. Das Filtrat schied alsbald Kryställchen aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser lange Täfelchen vom Schmelzpunkt 228° bildeten, stark sauer reagirten und jodfrei waren.

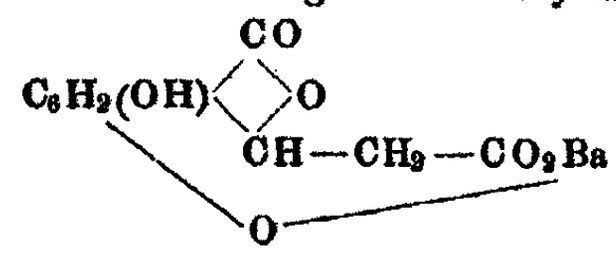
	Gefunden	Berechnet
C	53.78	53.57 pCt.
H	3.75	3.57 »

Hiernach hatte die Jodwasserstoffsäure lediglich die beiden Methyle der Mekoninessigsäure durch Wasserstoff ersetzt, ohne der Verbindung weiteren Wasserstoff zuzuführen. Die Verbindung enthielt auch hiernach keinen Zimmtsäurerest und war mit Rücksicht auf die angewendete Mekoninessigsäure als Normekoninessigsäure anzusprechen.

Das Ammonsalz der Säure gab in nicht allzu verdünnter Lösung mit Chlorkalcium und Chlorbaryum weisse, krystallinische Fällungen, mit Bleizuckerlösung einen weissen Niederschlag; Eisenchlorid bewirkt schöne, charakteristische Blaufärbung, bei Ueberschuss Grünfärbung der Lösung.

Ein Silbersalz war nicht zu erhalten, da Silberlösung bereits in der Kälte und in grosser Verdünnung reducirt wurde. Ganz ebenso verhält sich Normekonin gegen Silberlösung, die Reaction ist offenbar auf die beiden in Brenzcatechinstellung befindlichen Hydroxyle zurückzuführen.

Normekoninessigsaures Baryum,

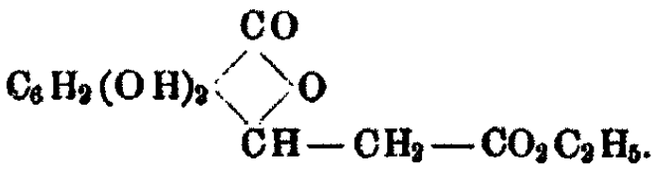


Das vielleicht noch nicht ganz rein erhaltene Baryumsalz ist gelb und bei 120° getrocknet wasserfrei.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_6BaO_6$
Ba	37.30	37.36	38.16 pCt.

Die Säure erscheint zweibasisch, indem offenbar ausser dem Carboxylwasserstoff auch noch ein Wasserstoff der Phenolhydroxyle durch Baryum ersetzt wird.

Normekoninessigsäureäthylester,

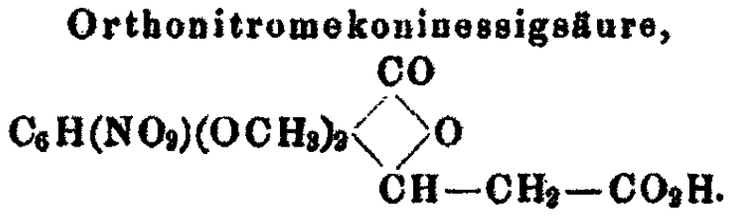


Dagegen ist der Ester, welchen man erhält, wenn man in die alkoholische Lösung der Säure Salzsäuregas einleitet, einbasisch. Er ist sehr leicht in Alkohol, auch in Aether und siedendem Wasser löslich. Aus letzterem scheidet er sich beim Erkalten erst ölig ab und erstarrt dann zu Kryställchen, welche bei ca. 131° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	57.42	57.10 pCt.
H	4.47	4.76 »

Die wässrige Lösung des Esters fluorescirt; sie reducirt noch Silberlösung, obwohl merklich schwächer als die Säure. Sie reagirt sauer und fällt zwar nicht aus Chlorbaryumlösung, wohl aber noch aus Barytwasser ein gelbes Baryumsalz, welches ein Baryumsalz des Esters ist, da es, mit Salzsäure zerlegt, wieder den Ester abscheidet. Diese noch vorhandene Säurenatur des Esters ist offenbar aus der Anwesenheit der Brenzcatechinhydroxyle in demselben zu erklären, von welcher auch die Fähigkeit der Verbindung, aus Silberlösung metallisches Silber zu fällen, herrührt.

Orthonitromekoninessigsäure,



$(NO_2 : (CH-CH_2-CO_2H) = 1:2)$ Mekoninessigsäure löst sich in rauchender Salpetersäure. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit Wasser gefällt und die ausgeschiedene Säure aus Wasser umkrystallisirt, wobei sie in fast farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 176° erhalten wurde.

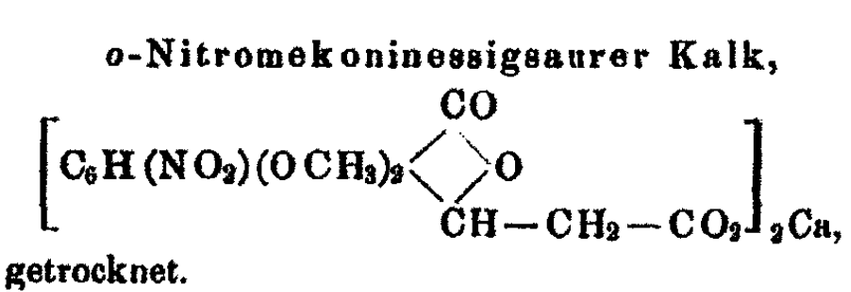
	Gefunden	Berechnet
C	48.98	48.48 pCt.
H	3.78	3.71 »
N	5.02	4.72 »

Von der Nitroopiansäure unterscheidet sich die neue Säure leicht dadurch, dass ihr die charakteristische Reaction der ersteren, mit essigsaurem Phenylhydrazin die früher beschriebene rothe Phenylhydrazinverbindung zu geben — wodurch Spuren Nitroopiansäure erkannt werden können — fehlt.

Die wässrige Lösung des Ammonsalzes dieser Säure giebt mit den Erdalkali- und Metallsalzen meist citronengelbe Fällungen. Das Kalksalz fällt in gelben Nadeln, das Silbersalz käsig, das Bleisalz als gelber, in heissem Bleiacetat löslicher Niederschlag. Der Kupferniederschlag ist schön maigrün. Chlorbaryum fällt keinen Niederschlag.

Auch diese Säure erwies sich als einbasisch.

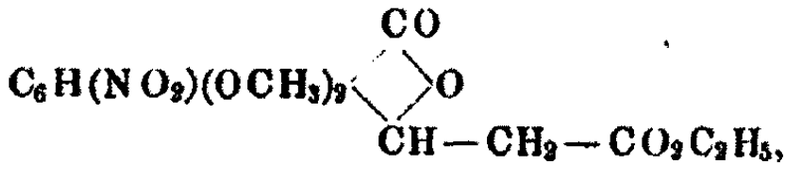
***o*-Nitromekoninessigsaurer Kalk,**



bei 125° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
Ca	6.0	6.3 pCt.

***o*-Nitromekoninessigsäureäthylester,**



entsteht glatt beim Einleiten von Salzsäuregas in die in Alkohol suspendirte Säure. Er bildet in Alkohol und Benzol leicht lösliche, in Wasser und Ligroïn unlösliche glänzende Nadeln und schmilzt bei 129°.

	Gefunden	Berechnet
C	51.23	51.69 pCt.
H	4.78	4.62 »

o-Nitromekoninessigsäure löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in ein schönes Kirschroth umschlägt. Letztere Reaction wird offenbar von der in *o*-Stellung zur längeren Seitenkette befindlichen Nitrogruppe bedingt, und ist ganz analog der von Baeyer[1]) beobachteten Färbung des *o*-Dinitrodiphenylacetylens durch concentrirte Schwefelsäure, welches dabei in Diisatogen übergeht.

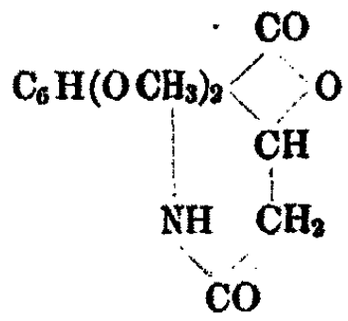
Auch in unserem Fall entsteht ein Körper der Indigogruppe, welcher aus der concentrirten Schwefelsäure durch Wasser in Form von in den üblichen Lösungsmitteln unlöslichen grünen Flocken gefällt wird. Das Spectrum seiner schwefelsauren Lösung zeigt zwei charakteristische Streifen, einen stärkeren bei D und einen schwächeren zwischen E und b, welche mit denen der früher von dem Einen von uns beschriebenen Tetramethoxylindigdicarbonsäure[2]) fast zusammenfallen. Indess sind beide Verbindungen keineswegs identisch, die vorliegende haben wir aber bisher nicht näher untersucht.

Die Orthostellung der Nitrogruppe in der Nitromekoninessigsäure ergiebt sich nicht allein aus dieser Reaction sondern auch daraus, dass sich die Verbindung durch Reduction in ein Hydrocarbostyril überführen lässt.

Diese Reduction geht beim Erwärmen der Säure mit Zinn und rauchender Salzsäure leicht von Statten. Nach Fällung des Zinns mit Schwefelwasserstoff wird das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene abgedampft und die letzte Spur Salzsäure durch erneutes Abdampfen mit Wasser verjagt.

Aus Wasser krystallisirt die neue Verbindung, welche wir

Dioxymethylhydrocarbostyrillacton



nennen wollen, in schönen farblosen Nadeln.

---

[1]) Diese Berichte XV, 52.

[2]) Diese Berichte XIX, 353. Ich trage hier die dort fehlende Stickstoffbestimmung des Indigoderivats nach:

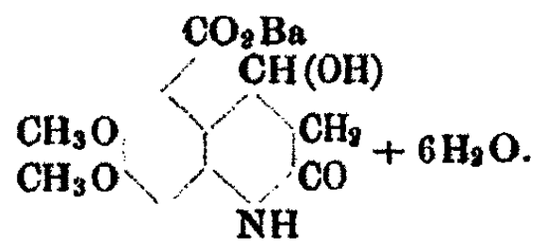
	Gefunden	Berechnet
N	6.11	5.95 pCt.

L.

Die Verbindung ist leicht in Alkohol und Eisessig, mässig in siedendem Wasser löslich, unlöslich in Aether und Benzol. Die heisse, wässerige Lösung reagirt stark sauer. Die Verbindung schmilzt unter Entwicklung von Kohlensäure bei ca. 256°. Aus Wasser krystallisirt, ergab sie:

	Gefunden	Berechnet
C	57.78	57.83 pCt.
H	4.69	4.42 »
N	6.03	5.62 »

In Barytwasser ist die Verbindung löslich; nach dem Kochen damit und Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, erhält man beim Einengen des Filtrats glasglänzende Nadeln von dioxymethyloxyhydrocarbostyrilcarbonsaurem Baryum



$+ 6H_2O.$

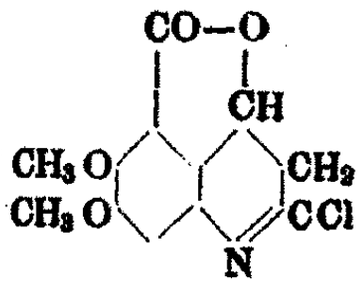
	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.19	13.89 pCt.

in der entwässerten Substanz

	Gefunden		Berechnet
Ba	20.70	20.45	20.48 pCt.

Säuren fällen aus dem Salz unverändertes Dioxymethylhydrocarbostyrillacton.

Beim Erhitzen des Dioxymethylhydrocarbostyrillactons über seinen Schmelzpunkt entwickelt es lebhaft Kohlensäure. Lässt man, sobald die Gasentwicklung aufhört, erkalten, so erstarrt Alles zu einer farblosen, glasigen Masse, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Leider erwies sich aber die Substanz als nicht einheitlich und konnte so nicht rein erhalten werden. Dies liegt vielleicht daran, dass die Zersetzung bei der angewandten Temperatur nicht vollständig verläuft, weshalb auch die Menge der abgespaltenen Kohlensäure nur der Hälfte der für 1 Mol. berechneten entsprach. Noch höheres Erhitzen verträgt indessen das Dioxymethylhydrocarbostyrillacton nicht ohne weitgehend zerstört zu werden. Auf diese und die weiterhin noch besprochenen Verbindungen denken wir in einer folgenden Abhandlung noch zurückzukommen.

Dioxymethyldihydrochlorchinolinlacton 

wird durch zweistündiges Erhitzen des Dioxymethylhydrocarbostyrillactons mit der doppelten Menge Phosphorsuperchlorid und etwas Phosphoroxychlorid im Rohr auf 165—170° erhalten. Das Reactionsproduct wird in Eiswasser gegossen, und der entstehende Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. In der Wärme ist es in demselben leicht löslich, beim Erkalten krystallisirt es daraus in Nadeln, die bei 218° unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{10}NClO_4$
C	53.59	53.85 pCt.
H	4.25	3.75 »
Cl	13.64	13.64 »

Dioxymethyldihydrooxychlorchinolincarbonsaures Baryum $C_9H_4(OCH_3)_2(OH)(Cl)(CO_2Ba)N$ erhält man bei halbstündigem Kochen der vorhergehenden Verbindung mit Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats als krystallinischen, in Alkohol schwer löslichen Rückstand. Chlor wird dabei nicht abgespalten, denn aus der Lösung des Salzes fällt Säure die ursprüngliche Verbindung wieder aus. Silberlösung fällt aus der Lösung des Barytsalzes ein schwer lösliches, flockiges Silbersalz.

Das Baryumsalz ergab bei der Analyse

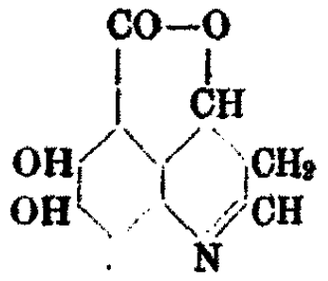
	Gefunden	Berechnet
Ba	19.73	19.41 pCt.

Um das Chlor im Dioxymethyldihydrochlorchinolinlacton durch Wasserstoff zu resubstituiren, wurde die Verbindung mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig ca. 1 Stunde auf 120° erhitzt. Hierbei entstehen aber mehrere Producte, da die Jodwasserstoffsäure nicht allein das Chlor sondern auch Methyle entzieht, wie das Entstehen von Jodmethyl zeigt.

Nachdem aus der Reactionsmasse das freie Jod durch schweflige Säure in Jodwasserstoffsäure zurückgeführt ist, wird die Jodwasserstofflösung von dem unlöslichen Rückstand abgegossen. Derselbe besteht wesentlich aus zwei Substanzen, einer harzigen, in Alkohol leicht löslichen, und einer festen, schwer löslichen Verbindung, welche aus Alkohol oder viel siedendem Wasser umkrystallisirt bei 220° unter Zersetzung schmilzt. Nur letztere Verbindung wurde analysirt.

Der Analyse nach erweist sie sich als ein:

Dioxydihydrochinolinlacton



	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_7NO_4$
C	58.12	58.30	58.53 pCt.
H	3.89	3.78	3.41 »
N	6.45	—	6.83 »

Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organ. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

---

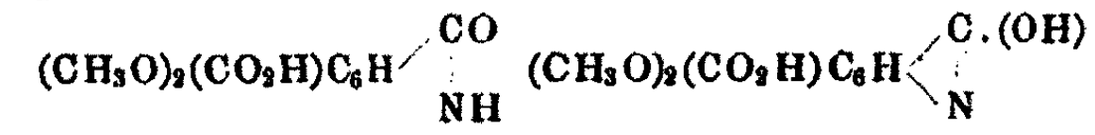
479. Hans Grüne: Zur Kenntniss der Azoopiansäure.

(Eingegangen am 2. August.)

In Heft III dieses Jahrgangs der Berichte hat Hr. Prof. Liebermann [1]) die Ansicht ausgesprochen, dass die von Prinz [2]) entdeckte, sogenannte Azoopiansäure nicht als ein wirkliches Azoderivat der Opiansäure:

$(CH_3O)_2(CO_2H)(CHO)C_6H.N = N.C_6H(CHO)(CO_2H)(CH_3O)_2$,

sondern als ein inneres Anhydrid der *o*-Amidohemipinsäure aufzufassen sei. Die im Folgenden beschriebenen Versuche beweisen in der That, dass Azoopiansäure Anhydro-*o*-Amidohemipinsäure ist; die weitere Frage, ob der Verbindung die Lactamformel oder Lactimformel:



zukomme, blieb aber bisher unentschieden.

Bei der Darstellung der Azoopiansäure aus Nitroopiansäure fand ich die Angaben von Prinz bestätigt bis auf den Schmelzpunkt, der bei 200° (unter Zersetzung) statt bei 184° gefunden wurde. Das Umkrystallisiren bewirkt man am besten aus heissem Alkohol, da längeres

---

[1]) Diese Berichte IX, 351.

[2]) Journ. pr. Chemie (2), Bd. 24, S. 362.

Kochen mit Wasser der darin sehr schwer löslichen Azoopiansäure die Ausbeute an letzterer erheblich beeinträchtigt. Zur weiteren Feststellung der Zusammensetzung der Säure stellte ich ihr Kalium- und Silbersalz, sowie den Aethylester dar.

Anhydro-*o*-amidohemipinsaures (azoopiansaures) Kalium, $(CH_3O)_2 . C_6H\begin{pmatrix}CO\\NH\end{pmatrix} . CO_2K$, scheidet sich beim Versetzen der in absolutem Alkohol suspendirten Azoopiansäure mit der äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge als weisses, krystallinisches Pulver ab; es enthält kein Wasser.

	Gefunden	Berechnet
K	14.78	14.94 pCt.

Anhydro-*o*-amidohemipinsaures (azoopiansaures) Silber, $(CH_3O)_2C_6H . \begin{pmatrix}CO\\NH\end{pmatrix} . CO_2Ag$, fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes durch Silbernitrat als dicker, weisser Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	32.16	32.73 pCt.

Anhydro-*o*-amidohemipinsäureäthylester,

$$(CH_3O)_2C_6H . \begin{pmatrix}CO\\NH\end{pmatrix} . CO_2 . C_2H_5 .$$

Beim Sättigen von absolutem Alkohol, in welchem die Azoopiansäure suspendirt ist, mit Salzsäuregas löst sich die Säure auf, und beim Erkalten krystallisirt der Ester in büschelförmig vereinigten Nädelchen aus. Zweckmässig krystallisirt man ihn aus heissem Ligroïn um, wobei etwa vorhandene Azoopiansäure unlöslich zurückbleibt. Er schmilzt bei 98° und löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

	Gefunden	Berechnet
C	57.58	57.37 pCt.
H	5.62	5.18 »

Der Methylester, ebenso dargestellt, schmilzt bei 127°.

Bei der Behandlung seiner Azoopiansäure mit Barytwasser hatte Prinz ein Baryumsalz erhalten, aus dessen, wenn auch wenig gut stimmenden Analysen, er den Schluss zieht, dass es wohl amidohemipinsaures Baryum sei. Die Entstehung des letzteren aus einer Azoopiansäure von Prinz's Formulirung ist indessen, wie er selbst zugiebt, nur sehr gezwungen dadurch zu erklären, dass man annimmt, dass gleichzeitig die Azogruppe sich in eine Amidogruppe und die aldehydische Gruppe der Opiansäure in eine Carboxylgruppe verwandelt; während dagegen die Bildung von Amidohemipinsäure durch Wasseraufnahme selbstverständlich ist, wenn Azoopiansäure mit Liebermann als Anhydroamidohemipinsäure anzusehen wäre. Daher

war es wichtig, den Beweis zu liefern, dass hier wirklich amidohemipinsaures Baryum entsteht, woran sich eine genauere Charakterisirung der bisher noch unbekannten Säure schliessen musste.

Amidohemipinsaures Baryum, $(CH_3O)_2C_6H(NH_2)<^{CO_2}_{CO_2}>Ba$.

Beim Kochen der in überschüssigem Barytwasser gelösten Azoopiansäure färbt sich die Lösung orange und scheidet plötzlich gelbe Flitterchen in grosser Menge ab, die sich als schweres Pulver zu Boden setzen und nach dem Trocknen schön goldglänzend erscheinen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Trotz der Vorsichtsmaassregel, am Bunsen'schen Ventil zu kochen und schnell abzufiltriren, ist eine geringe Verunreinigung mit kohlensaurem Baryum infolge der Absorption von Kohlensäure aus der Luft nicht ganz zu vermeiden. Man kann aber den kohlensauren Baryt durch schnelles Uebergiessen mit wenig Eisessig, der das amidohemipinsaure Baryum unangegriffen lässt, und darauf folgendes Auswaschen leicht fortschaffen. Die exsiccatortrockene Substanz verlor bei 150° nichts an Gewicht und ist daher wasserfrei.

	Gefunden	Berechnet
Ba	36.52	36.44 pCt.

Das amidohemipinsaure Natrium, $(CH_3O)_2.C_6H.(NH_2)(CO_2Na)_2 + 3H_2O$, stellte ich aus dem Baryumsalz durch Umsetzung mit schwefelsaurem Natrium dar, indem ich zur siedenden Lösung des letzteren die äquivalente Menge des Baryumsalzes (mit wenig Wasser zu einem Brei angerieben) gab und einige Zeit kochte. Den aus der filtrirten Lösung durch Eindampfen erhaltenen braunen, krystallinischen Rückstand extrahirt man mit Alkohol; beim Erkalten krystallisirt das Salz in langen, fast weissen, oft zu Garben oder Rosetten vereinigten Nadeln heraus. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol; aus letzterem lässt es sich gut umkrystallisiren. An der Luft und über Schwefelsäure verwittert es.

	Gefunden		Ber. für
	I.	II.	$C_{10}H_9Na_2NO_6 + 3H_2O$
H_2O	14.90	15.68	15.93 pCt.
			Ber. für $C_{10}H_9Na_2NO_6$
Na	15.96		16.14 pCt.
N	5.09		4.91 »

Amidohemipinsaures Kupfer. $(CH_3O)_2.C_6H.(NH_2)<^{CO_2}_{CO_2}>Cu + 7H_2O$, fällt aus der Lösung des Natriumsalzes durch Kupfersulfat als grüner, schleimiger Niederschlag, der sich in mehr Kupfersulfat beim Erwärmen löst und beim Erkalten in feinen, grünen, zu Sternen vereinigten Nädelchen herauskrystallisirt. Das Salz verliert bei 100—110° Wasser, wobei die grüne Farbe in eine braune übergeht;

das wasserfreie Salz zieht an der Luft mit äusserster Schnelligkeit Wasser an und kehrt in das grüne, wasserhaltige zurück.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9CuNO_6 + 7H_2O$
H_2O	28.92	29.44 pCt.
		Ber. für $C_{10}H_9CuNO_6$
Cu	20.43	20.86 pCt.

Die freie Amidohemipinsäure gelang es mir nicht in fester Form zu erhalten, da sie sich beim Eindampfen ihrer Lösung sehr leicht zersetzt. Die durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff erhaltene wässrige Lösung der Säure reagirt sauer, ist gelbgefärbt und zeigt eine schön grüne Fluorescenz, die bei Zusatz von Alkalien und Säuren, ausgenommen Eisessig, verschwindet. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erwärmen, giebt mit essigsaurem Blei einen weissen, mit Silbernitrat einen gelblichweissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen und mit Kupfersulfat einen in Nadeln sich ausscheidenden grünen Niederschlag.

Anhydrodiazohemipinsäure, $(CH_3O)_2.C_6H(CO_2H)\begin{cases} N:N \\ CO.O \end{cases}$,

wird erhalten, wenn man zu der gekühlten Lösung des amidohemipinsauren Natriums die berechnete Menge Natriumnitrit und dann Salzsäure setzt; die Flüssigkeit erfüllt sich mit Nadeln eines Chlorhydrats, welche beim Auswaschen mit Wasser in Salzsäure und Anhydrodiazohemipinsäure zerfallen. Die Diazohemipinsäure ist ein hellgelbes, mikrokrystallinisches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwerlösliches Pulver, welches sich am Licht oberflächlich roth färbt und bei 140—150° oder durch Schlag explodirt. Sie ist leicht in Alkalien, Soda und Säuren löslich; beim Kochen mit Wasser entwickelt sie lebhaft Stickstoff und geht dabei in eine bisher noch nicht untersuchte Oxysäure über, die mit Eisenchlorid eine intensiv blauviolette Färbung giebt; mit siedendem Alkohol zersetzt sie sich weit schwerer.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
N	11.22	11.09	—	11.11 pCt.
C	—	—	47.95	47.62 »
H	—	—	4.20	3.17 »

Die Stickstoffbestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass eine genau gewogene Menge der Substanz in einem Fractionirkölbchen mit angesäuertem Wasser gekocht und der entwickelte Stickstoff gemessen wurde. Behufs der quantitativen Bestimmung, die im hiesigen Laboratorium bei anderen Diazoverbindungen vielfach in derselben Weise mit Erfolg ausgeführt wurde, ist der kleine Apparat so eingerichtet, dass zuerst durch reine Kohlensäure alle Luft aus dem

Fractionirkölbchen verdrängt, dann durch Neigen des Apparates die Diazoverbindung mit der Säure vermischt, gekocht und der Stickstoff in dem Stickstoffeudiometer von Schiff aufgefangen wird.

Bezüglich der in obiger Analyse etwas zu hoch gefundenen Zahl für Wasserstoff ist zu bemerken, dass bei derselben von vornherein nicht auf grosse Genauigkeit gerechnet werden durfte, weil die Substanz wegen ihrer Explosivität mit sehr grossen Mengen pulverigen, hygroskopischen Kupferoxyds gemengt werden musste.

Salzsaure Diazohemipinsäure,

$$(CH_3O)_2 . C_6H(CO_2H)\!<\!\begin{matrix}N:N.Cl\\CO_2H\end{matrix} + H_2O,$$

krystallisirt aus der Lösung der Säure in gelinde erwärmter, rauchender Salzsäure beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln, mit Wasser zersetzt sie sich sofort in Salzsäure und freie Anhydroazohemipinsäure.

	Gefunden	Berechnet
Cl	11.83	12.31 pCt.

Das Sulfat, ähnlich dargestellt, bildet kleine Prismen.

Hemipinsäure, $(CH_3O)_2 . C_2H_2(CO_2H)_2$, bildet sich leicht unter Stickstoffentwicklung, wenn man die Diazohemipinsäure mit Alkohol kocht und gleichzeitig dafür Sorge trägt, dass durch eine hinter dem Kühler angebrachte Quecksilbersäule etwas Druck im Apparat vorhanden ist. Nach beendeter Zersetzung riecht der Kolbeninhalt stark nach Aldehyd. Durch Ueberführung des nach Verjagen des Alkohols in Wasser gelösten Rückstandes in das unlösliche Bleisalz und Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff wird die Säure gereinigt. Die Identität mit Hemipinsäure ist durch den Schmelzpunkt 180°, Darstellung der unlöslichen Blei- und Silbersalze und des Anhydrids (Schmelzp. 167°), sowie durch die Fluoresceïnreaction nachgewiesen. Bei der Analyse ergab die Säure die Zahlen der Hemipinsäure:

	Gefunden	Berechnet
C	52.64	53.09 pCt.
H	5.04	4.43 »

Das Silbersalz enthielt:

	Gefunden	Berechnet
Ag	48.93	49.09 pCt.

Ein weiterer Beweis für die Natur der aus Azoopiansäure entstandenen Säure als Amidohemipinsäure konnte nun noch dadurch geführt werden, dass sie mit dem Reductionsproduct der Nitrohemipinsäure identisch sein musste. Dies ist in der That der Fall. Die Nitrohemipinsäure wurde auf dem von Liebermann angegebenen Wege durch einstündiges Kochen der Nitroopiansäure mit 4 Theilen abgeblasener Salpetersäure hergestellt.

Da diese Säure bisher wenig untersucht ist, stellte ich noch ihr Kalium-, ihr Silbersalz und ihr Anhydrid dar.

Nitrohemipinsaures Kalium, $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)(CO_2K)_2$, durch Lösen von Nitrohemipinsäure in der äquivalenten Menge Kalilauge erhalten, krystallisirt in tiefgelben, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Prismen. Bei 110° getrocknet, ist es ein hellgelbes Pulver.

	Gefunden	Berechnet
K	22.03	22.47 pCt.

Nitrohemipinsaures Silber, $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)(CO_2Ag)_2$, fällt aus der Lösung des vorigen Salzes bei Zusatz von Silbernitrat als gelber Niederschlag.

	Gefunden	Berechnet
Ag	44.43	44.53 pCt.

Nitrohemipinsäureanhydrid, $(CH_3O)_2C_6H(NO_2)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, entsteht beim ein- bis zweistündigen Erhitzen der Nitrohemipinsäure auf 160—165°. Aus Benzol krystallisirt es in derben, hellgelben Prismen; es schmilzt bei 145°.

	Gefunden	Berechnet
C	47.56	47.43 pCt.
H	3.12	2.76 »

Die Reduction der Nitrohemipinsäure lässt sich nicht mit Zinn und Salzsäure ausführen, weil dabei Kohlensäure abgespalten wird. Als gelinderes Reductionsmittel wurde daher zuerst Eisenvitriol und Ammoniak angewendet; dass die Reduction in gewünschtem Sinne verlief, war daraus zu ersehen, dass die vom Eisenhydroxyduloxyd abfiltrirte Lösung auf Zusatz von Eisessig nach gelindem Erwärmen dieselbe Fluorescenz zeigte, die bei der Amidohemipinsäure beobachtet worden war. Das Ammoniumsalz liess sich indess aus der Lösung in fester Form nicht gewinnen, da diese sich beim Eindampfen unter Schwärzung zersetzte, wohl aber war durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Kupfersulfat und Umkrystallisiren des Niederschlages aus heisser Kupfersulfatlösung das oben beschriebene amidohemipinsaure Kupfer, $(CH_3O)_2C_6H.(NH_2)<\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}>Cu + 7\,aq.$ darstellbar. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9CuNO_6 + 7H_2O$
H_2O	29.07	29.44 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9CuNO_6$
Cu	20.30	20.86 pCt.

Besser verläuft die Reduction der Nitrohemipinsäure aber vermittelst Eisenvitriol und Natronlauge; die vom Eisenhydroxydnieder-

schlag abfiltrirte Lösung wird mit Schwefelsäure neutralisirt, abgedampft und der Rückstand mit Alkohol extrahirt. Aus letzterem krystallisirt das oben beschriebene amidohemipinsaure Natrium, aus welchem noch die Anhydrodiazohemipinsäure dargestellt wurde. Sie glich in ihren Eigenschaften der oben beschriebenen vollkommen und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Berechnet
N	11.32	11.11 pCt.

Mithin ist das Reductionsproduct der Nitrohemipinsäure zweifellos mit der aus der Behandlung der Azoopiansäure mit Barytwasser entstehenden Säure identisch, beide müssen daher Amidohemipinsäure und Azoopiansäure kann daher nur das Anhydrid der Letzteren sein.

Dagegen ist bisher die direkte Ueberführung der Amidohemipinsäure in die Anhydro-*o*-hemipinsäure noch nicht gelungen.

Zum Schluss untersuchte ich noch die Verbindung, die beim Reduciren der Nitrohemipinsäure mit Zinn und Salzsäure entsteht. Die Reaction findet unter bedeutender Erwärmung und unter Aufschäumen statt. Die durch Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung lässt nach dem Eindampfen im Schwefelwasserstoffstrom weisse Nadeln eines Chlorhydrates herauskrystallisiren, die zur Reinigung aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurden; an der Luft nehmen sie schnell eine braune Farbe an. Die Analyse ergab, dass bei der Reduction 1 Molekül Kohlensäure austritt.

	Gefunden		Berechnet für $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2H).NH_2.HCl$
Cl	14.74	14.91	15.20 pCt.
C	46.58	—	46.25 »
H	5.76	—	5.14 »

Ein derartiger Austritt von Kohlensäure bei der Reduction von Nitrocarbonsäuren scheint demnach doch, entgegen der Ansicht von Scheufelen[1]), auch dann noch möglich, wenn, wie hier, keine der Carboxylgruppen zur Amidogruppe in der Parastellung steht.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

[1]) Ann. d. Chemie Bd. 231, 176.

480. Karl Elbel: Ueber Derivate der Normethylnitro-opiansäure.

(Eingegangen am 2. August.)

In Folge des, von Hrn. Prof. Liebermann[1]) an der Opiansäure beobachteten und aus deren Natur als Orthoaldehydocarbonsäure erklärten, eigenartigen Verhaltens dieser Säure gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin wünschte derselbe, die gleichen Reactionen an einer analogen Verbindung durchgearbeitet zu sehen: Ich bin zu diesem Zweck von der Normethylopiansäure ausgegangen, welche Matthiessen und Foster[2]) aus der Opiansäure durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure oder durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr, Prinz[3]) aber später in viel einfacherer Weise durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Suspension von Opiansäure in rauchender Salzsäure bei Wasserbadhitze dargestellt hat.

Wie das Folgende zeigt, habe ich überall den von Hrn. Prof. Liebermann erhaltenen Reactionen analoge Erscheinungen beobachtet.

Normethylnitroopiansäure, $C_6H(\overset{6}{N}O_2)(O\overset{4}{C}H_3)(\overset{3}{O}H)(\overset{2}{C}O_2H)(\overset{1}{C}OH)$, wird nach Matthiessen und Foster durch Behandeln der Normethylopiansäure mit verdünnter Salpetersäure erhalten. Da die Ausbeute bei diesem Verfahren jedoch sehr gering ist, schien es mir wünschenswerth, die Darstellung dieser Säure auf einem anderen Wege, nämlich durch Entmethylirung von Nitroopiansäure zu versuchen.

Zu dem Zweck wurde Nitroopiansäure kurze Zeit mit der 4 bis 5fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1.9 gekocht, das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und zur Entfernung der überschüssigen Jodwasserstoffsäure mit etwa der berechneten Menge frisch gefällten Quecksilberoxyds gekocht. Das etwas eingedampfte Filtrat schied auf Zusatz von Bleiacetatlösung einen gelben Niederschlag ab, der aus heissem Wasser umkrystallisirt, in kurzen Nadeln erhalten wurde. Zuweilen war ihm eine kleine Menge eines in kochendem Wasser unlöslichen Bleisalzes beigemengt, welches durch Umkrystallisiren leicht beseitigt, seiner geringen Menge wegen aber nicht näher untersucht wurde. Das in siedendem Wasser lösliche Bleisalz wurde in heisser Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelblei concentrirt und der Abkühlung überlassen. Hierbei schied sich die Säure in fast weissen, strahlig gruppirten

---

[1]) Diese Berichte 1886, 763.
[2]) Jahresbericht 1867, 519
[3]) Journ. pr. Chem. [2], 24, 353.

Nadeln aus, die bei 120° ein Molekül Krystallwasser verlieren und bei 203° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.08	6.95 pCt.

Der so erhaltene Körper stimmte mit der aus Normethylopiansäure dargestellten Normethylnitroopiansäure in äusserem Aussehen, Schmelzpunkt, Löslichkeit sowie auch in den Eigenschaften einiger Derivate vollständig überein. Die Analyse bestätigte die gleiche Zusammensetzung.

	Gefunden	Berechnet
C	45.17	44.81 pCt.
H	3.01	2.90 »
N	5.69	5.81 »

Da jedoch die Ausbeute auch bei dieser Art der Darstellung nur 30—40 pCt. der theoretischen betrug, so schien eine Abänderung des Verfahrens, womöglich unter Anwendung von Salzsäure statt der Jodwasserstoffsäure angezeigt. Fein gepulverte Nitroopiansäure wurde hierzu in einer Retorte mit der 10fachen Menge rauchender Salzsäure übergossen und unter fortwährendem Einleiten eines Chlorwasserstoffstromes 15 Stunden im Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich aus der gegen Ende der Reaction vollständig klar gewordenen Lösung nur wenige Krystalle aus, weshalb die Flüssigkeit etwas concentrirt werden muss. Dabei krystallisirt der grösste Theil der entstandenen Säure aus, welche sich mit der obigen Normethylnitroopiansäure identisch erweist. Durch weiteres Eindampfen erhält man einen neuen Anschuss der Säure, so dass die Ausbeute sich schliesslich auf 80 pCt. der theoretischen beläuft.

Normethylorthoanhydroamidohemipinsäure (Normethylazoopiansäure). $C_6H(O\overset{4}{C}H_3)(O\overset{3}{H})(C\overset{2}{O_2}H)\left(\begin{matrix}-\overset{1.6}{C}O\\ \\ -NH\end{matrix}\right)$. Wird eine siedend gesättigte wässrige Lösung von Normethylnitroopiansäure mit der dreifachen Menge in concentrirter Salzsäure gelösten Zinnchlorürs versetzt, so scheiden sich sofort weisse Nadeln aus, deren Menge sich beim Erkalten bis zum Breiigwerden der Flüssigkeit vermehrt. Umkrystallisirt wird die Verbindung, indem man ihre alkoholische Lösung mit Wasser versetzt. Die chlor- und aschefreien Krystalle ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	51.77	51.67 pCt.
H	3.57	3.35 »
N	6.64	6.69 »

Normethyl-*o*-anhydroamidohemipinsäure bildet schön seidenglänzende farblose Nadeln, die bei 174—175° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol, in Aether und Ligroïn gar nicht. Die Lösungen in Alkalien färben sich durch Kochen oder nach einigem Stehen gelb. Kocht man die Lösung in Barytwasser, so scheiden sich beim Erkalten mattgelbe, glänzende Blättchen des Baryumsalzes der Normethylamidohemipinsäure aus.

Normethyldiacetyl-*o*-anhydroamidohemipinsäure,

$$C_6H(OCH_3)(OC_2H_3O)(CO_2H)\begin{pmatrix}-CO\\|\\-NC_2H_3O\end{pmatrix}$$

entsteht, wenn man Normethyl-*o*-anhydroamidohemipinsäure mit der gleichen Menge entwässerten Natriumacetats und der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid etwa 1 Stunde lang kocht. Nach Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids und des Natriumacetats mit Wasser hinterbleibt ein nadelig krystallisirter Körper, dessen Lösung in Alkohol schön blau fluorescirt, und der, rasch zur Analyse gebracht, für die obige Acetylverbindung stimmende Zahlen ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	53.09	53.24 pCt.
N	3.98	3.75 »

Die Verbindung löst sich leicht in Benzol und wird durch Ligroïnzusatz zum Auskrystallisiren gebracht. Sie schmilzt bei 205°. Sie ist, wie dies Liebermann und Kleemann auch an der Acetyl-*o*-anhydroamidohemipinsäure gefunden haben, sehr leicht zersetzlich, indem sie das eine ihrer Acetyle verliert. Dies ist schon nach einigem Aufbewahren selbst der trocknen Verbindung der Fall. Ihre alkoholische Lösung fluorescirt dann nicht mehr, und der Schmelzpunkt sinkt auf 198°. Es bildet sich hierbei

Normethylmonoacetyl-*o*-anhydroamidohemipinsäure,

$$C_6H(OCH_3)(OC_2H_3O)(CO_2H)\begin{pmatrix}-CO\\|\\-NH\end{pmatrix},$$

wie folgende Analyse zeigt.

	Gefunden	Berechnet
C	52.33	52.59 pCt.
H	3.67	3.58 »

Normethylnitroopiansäurephenylhydrazin,

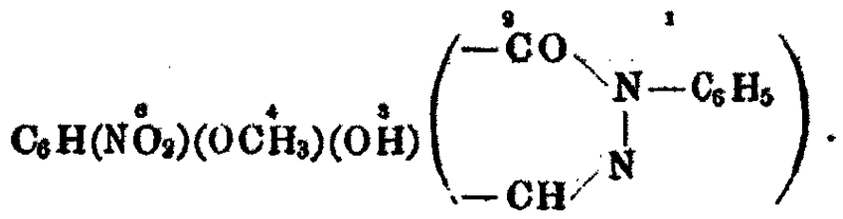
$$C_6H(\overset{6}{N}O_2)(O\overset{4}{C}H_3)(\overset{3}{O}H)(C\overset{2}{O}_2H)(CH:N.\overset{1}{N}H.C_6H_5).$$

Vermischt man eine Lösung von Normethylnitroopiansäure in 40 Theilen Wasser von 60° mit der wässrigen Lösung der äquivalenten Mengen salzsauren Phenylhydrazins und essigsauren Natrons, so färbt sich die Lösung dunkelroth und scheidet alsbald einen schön rothen Körper

ab, der aber ziemlich unbeständig ist, da er in den weiterhin beschriebenen gelben Körper übergeht. Durch mehrmaliges Behandeln mit wenig kaltem Aceton gelang es aber, den darin leichter löslichen rothen Körper zu extrahiren und von dem gelben zu trennen. Aus der rothen Acetonlösung fällt die Verbindung auf Wasserzusatz in rothen Nadeln, die bei 178—179° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	54.49	54.38 pCt.
H	4.15	3.92 »
N	12.82	12.68 »

Normethylnitroopiazid,

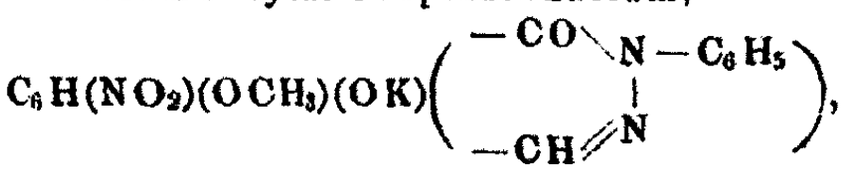


Wie das entsprechende Derivat der Nitroopiansäure verliert auch die vorige Verbindung mit grösster Leichtigkeit z. B. durch blosses Kochen mit Eisessig 1 Molekül Wasser. Aus der gelbbraunen Lösung in Eisessig fällt die neue Verbindung auf Zusatz von Wasser oder Alkohol in Form glänzender, citronengelber, rhombischer Blättchen, die bei 191° schmelzen. Offenbar kommt auch hier die Wasserabspaltung zwischen der Carboxyl- und der dazu in Orthostellung befindlichen Phenylhydrazingruppe zu Stande.

	Gefunden	Berechnet
C	57.69	57.50 pCt.
H	3.75	3.51 »
N	13.61	13.41 »

Normethylnitroopiazid besitzt zum Unterschied vom Nitroopiazid eine saure Natur in Folge der freien Hydroxylgruppe. Es löst sich daher in verdünnter Kalilauge schon in der Kälte mit gelbrother Farbe auf und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Normethylnitroopiazidkalium,



, wird aus der alkalischen Lösung von Normethylnitroopiazid mit starker Kalilauge in orangerothen Flocken ausgefällt, die in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol dagegen fast unlöslich sind und daher mit diesem Mittel vom anhängenden Alkali befreit werden können.

	Gefunden	Berechnet
K	11.47	11.11 pCt.

In der wässrigen Lösung der Kaliverbindung erzeugen Bleiacetat Silbernitrat und Baryumchlorid orangerothe Niederschläge.

Normethylamidoopiazid, $C_6H(NH_2)(OCH_3)(OH)\left(\begin{matrix}-CO\\ \\ -CH\end{matrix}\diagdown\begin{matrix}N-C_6H_5\\ |\\ N\end{matrix}\right)$. In überschüssiger Ammoniakflüssigkeit suspendirtes Normethylnitroopiazid wurde mit der 9—10fachen Menge Eisenvitriol in concentrirter, wässriger Lösung eine Stunde lang gekocht, filtrirt, und da das Reductionsproduct sich in Wasser schwer löslich erwies, der Eisenhydroxydniederschlag mit Alkohol extrahirt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Normethylamidoopiazid in grünlich gefärbten, kurzen Prismen, die indessen nach mehrmaligem Umkrystallisiren fast farblos erhalten werden.

	Gefunden	Berechnet
C	63.39	63.60 pCt.
H	4.77	4.59 »
N	15.15	15.48 »

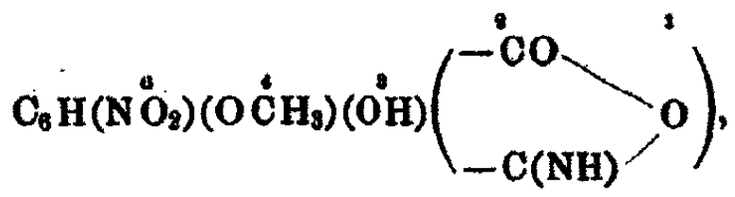
Normethylnitroopianoximsäure, $C_6H(\overset{6}{N}O_2)(O\overset{4}{C}H_3)(O\overset{5}{H})(\overset{3}{C}O_2H)(\overset{1}{C}H:NOH)$, entsteht beim Mischen einer siedenden Lösung von Normethylnitroopiansäure in der 40fachen Menge Wassers, mit einer wässrigen Lösung der äquivalenten Mengen salzsauren Hydroxylamins und Natriumacetats. Sie scheidet sich nach einigem Kochen schon während des Siedens der Flüssigkeit in gelben Nadeln aus, die sich beim Erkalten noch vermehren. Sie ist in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol dagegen leichter, weshalb sie aus letzterem bequem umkrystallisirt werden kann. Sie bildet dann schöne, gelbe, glänzende Nadeln, die sich beim Erwärmen bräunen und bei 252° vollständig zersetzen. Sie reducirt Fehling'sche Lösung schwach.

	Gefunden	Berechnet
C	41.97	42.18 pCt.
H	3.24	3.12 »
N	11.22	10.93 »

Die Normethylnitroopianoximsäure löst sich in Alkalien mit tiefrother Färbung. Aus der Lösung in Kalilauge entweicht beim Erhitzen Ammoniak. Ist alles Ammoniak ausgetrieben und setzt man dann zu der Lösung so lange Salzsäure hinzu, bis sie eben sauer reagirt, so scheidet sich beim Erkalten das saure Kalisalz einer stickstoffärmeren Säure aus, welches weiter unten beschrieben ist.

Eine analoge Oximsäure ist bisher bei der Opiansäure nicht beobachtet worden, bei welcher vielmehr stets sogleich zwischen der in der Orthostellung befindlichen Carboxyl- und Oximgruppe unter

Austritt eines Moleküls Wasser eine innere Bindung stattfindet, wobei Hemipinimid entsteht. [Siehe Liebermann (unter den vorhergehenden Abhandlungen).] Das analoge Normethylnitrohemipinimid,



konnte aber auch hier durch eine geringe Modification der Darstellungsweise erhalten werden. Es entsteht nämlich bei halbstündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Normethylnitroopiansäure mit etwas mehr als 1 Molekül salzsauren Hydroxylamins. Dampft man den Alkohol ab, so hinterbleibt ein Oel, welches beim Stehen unter wenig Wasser bald krystallinisch erstarrt. Das noch anhängende Oel wird abgepresst und die weitere Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser erzielt.

	Gefunden	Berechnet
C	45.44	45.37 pCt.
H	2.71	2.52 »
N	11.82	11.76 »

Man kann diese Verbindung besser noch durch Kochen der Normethylnitroopianoximsäure mit Eisessig erhalten, wobei letzterer wasserentziehend wirkt. Normethylnitrohemipimid ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, ebenso in Alkohol und in Alkalien. Es bildet hellgelbe, strahlig gruppirte Nadeln, die bei 252° unter Zersetzung schmelzen.

Die tiefrothe Lösung in Kalilauge entwickelt beim Erwärmen Ammoniak. Setzt man das Kochen so lange fort, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist und fügt dann Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so krystallisirt dasselbe saure Kalisalz in schönen, rothen Prismen aus, welches in gleicher Weise aus Normethylnitroopianoximsäure erhalten wurde, und welches als saures normethylnitrohemipinsaures Kali, $C_6H(NO_2)OCH_3(OH)CO_2K)(CO_2H)$, zu betrachten ist. Da es in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, erhält man es durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser bald rein, wobei die schöne scharlachrothe Farbe einem hellen Gelb weicht.

	Gefunden	Berechnet
K	13.47	13.22 pCt.

Aus diesem Kalisalz erhält man durch Eindampfen mit Salzsäure und Extrahiren mit absolutem Alkohol Normethylnitrohemipinsäure, $C_6H(\overset{6}{N}O_2(O\overset{4}{C}H_3)(\overset{3}{O}H)(\overset{2}{C}O_2\overset{1}{H})_2$. Sie krystallisirt bei langsamem Verdunsten des Alkohols in fast weissen, seidenglänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und bei 220° schmelzen.

Aus der Analyse gingen folgende Zahlen hervor:

	Gefunden	Berechnet
C	42.10	42.02 pCt.
H	3.04	2.72 »
N	6.02	5.45 »

In den den vorbeschriebenen Körpern beigelegten Formeln könnte die relative Stellung der Hydroxyl- und Oxymethylgruppe insofern fraglich erscheinen, als noch nicht gezeigt ist, welche der beiden Oxymethylgruppen bei der Entmethylirung der Nitroopiansäure ihr Methyl verliert. Nachdem aber Wegscheider[1]) gezeigt hat, dass in seiner Normethylhemipinsäure das Hydroxyl zu einem der beiden Carboxyle in Orthostellung steht, war der erforderliche Beweis geliefert, sobald es gelang, durch Nitriren von Normethylhemipinsäure eine mit der obigen identische Normethylnitrohemipinsäure zu gewinnen. In der That erhielt ich eine völlig identische Säure, als ich Normethylhemipinsäure behufs Nitrirung mit verdünnter Salpetersäure eindampfte. Das erhaltene Product schmolz bei 220°, zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und bildete auch leicht das oben beschriebene charakteristische saure Kalisalz. Auch zeigte diese Säure insofern gleiches Verhalten, als in der wässrigen Lösung ihres neutralen Ammoniumsalzes Silbernitrat-, Bleiacetat- und Baryumchloridlösung gelbe Niederschläge erzeugten. Das auf diese Weise erhaltene normethylnitrohemipinsaure Baryum, $C_6H(NO_2)(OCH_3)(OH)\left(\begin{smallmatrix}-CO\\-CO\end{smallmatrix}>Ba\right)$, wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Ba	34.92	34.94 pCt.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

481. Friedrich Mayer: Zur Reduction des Trinitro-ψ-Cumols.

(Eingegangen am 13. August.)

In Folge früherer, im hiesigen Laboratorium über das Cumidin ausgeführter Arbeiten beabsichtigte ich, um möglicherweise zu einem neuen ψ-Cumidin $C_6H_2(C\overset{1}{H}_3)(C\overset{3}{H}_3)(C\overset{4}{H}_3)(N\overset{2}{H}_2)$ zu gelangen, das Nitrocumidin, welches Fittig und Laubinger[2]) bei der Reduction des Trinitro-ψ-Cumols mit alkoholischem Schwefelammonium erhalten hatten, weiter zu bearbeiten. Obgleich ich behufs Darstellung des-

[1]) Monatsh. für Chemie 3, 348. [2]) Ann. d. Chem. Bd. 151, S. 157.

selben von reinem Trinitro-ψ-Cumol ausgegangen war und die Reduction genau nach der Vorschrift von Fittig und Laubinger ausführte, gelang es mir nicht, mehr als etwa 10 pCt. der theoretischen Menge an Nitrocumidin zu erhalten. Als ich hierauf zur Erzielung einer besseren Ausbeute die Versuchsbedingungen abänderte, und in dieser Absicht Schwefelwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung des Trintro-ψ-Cumols leitete, erhielt ich zwar nur noch eine Spur Nitrocumidin, dagegen zeigte es sich, dass an Stelle des Nitrocumidins eine bisher nicht beobachtete Säure von beträchtlichem Schwefelgehalt entstanden war. Dieselbe lässt sich aus dem nach Verdunsten des Alkohols hinterbleibenden und mit Salzsäure extrahirten Rückstande durch kaustische oder kohlensaure Alkalien ausziehen, aus welcher Lösung sie durch Salzsäure krystallinisch wieder ausfällt. Sie ist in Alkohol, Aether, Eisessig, Schwefelkohlenstoff unlöslich, löslich dagegen in heissem Wasser, aus welchem sie nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in prachtvollen weissen bis gelblich gefärbten Blättchen auskrystallisirt. Sie schmilzt bei ca. 240° unter Verkohlung. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. des angewendeten Trinitro-ψ-Cumols. Die Analyse der mehrfach durch Lösen in kochendem Wasser unter Zusatz von Salzsäure umkrystallisirten, bei 110° getrockneten Substanz ergab und zwar von Substanzen verschiedener Darstellungen:

	Gefunden						Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	für $C_9H_{12}N_2SO_5$
C	42.0	—	—	42.10	—	—	41.54 pCt.
H	5.14	—	—	5.07	—	—	4.61 »
N	—	11.39	—	—	10.30	—	10.77 »
S	—	—	11.53	—	—	11.92	12.27 »

Diese Zahlen weisen auf die Zusammensetzung $C_9H_{12}N_2SO_5$ als die wahrscheinlichste Formel der Verbindung hin.

Weicht die Reduction des Trinitro-ψ-Cumols schon in Hinblick auf die Entstehung von Nitrocumidin von dem üblichen Reactionsverlauf ab, so ist dies in noch viel höherem Maasse durch die Entstehung dieser Säure der Fall.

Nicht allein, dass hier der Schwefel des Schwefelwasserstoffs in das Molekül eingetreten ist, wofür auch anderweitige Beispiele bereits vorliegen, so scheint es auch nach den Eigenschaften der neuen Verbindung nicht unmöglich, dass in ihr in Folge intramolekularer Reactionen der zu Methylgruppen in der Ortho-Stellung befindlichen Nitrogruppen in ähnlicher Weise, wie dies in einem speciellen Falle von Greiff[1]) beobachtet worden ist, aus den Methylgruppen Carboxylgruppen ent-

[1]) Diese Berichte XIII, 288.

standen sind. Obwohl ich bereits einige Salze der Säure (Ca, Ba, Pb-Salz) sowie ein in schönen rhombischen Tafeln krystallisirendes Reductionsproduct derselben analysirt habe, möchte ich doch vorläufig von der Aufstellung einer rationellen Formel absehen, bis weitere Daten vorliegen, die ich bald liefern zu können hoffe.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

482. J. Sutkowski: Zur Kenntniss der Chinonoxime.

(Eingegangen am 2. August.)

Liebermann und Ilinski[1]) beobachteten, dass in kalter rauchender Salzsäure gelöstes Thymochinonmonoxim (Nitrosothymol) allmählich einen gelblichen Niederschlag ausscheidet, dessen Menge im Laufe von 8 Tagen etwa zum Betrage des angewendeten Oxims anwächst, und der die Eigenthümlichkeit besitzt, beim Kochen mit Eisessig einen prachtvoll rothen Farbstoff zu entwickeln.

Die nähere Untersuchung hatte ergeben, dass der erwähnte aus der rauchenden Salzsäure ausgeschiedene Niederschlag aus zwei Substanzen besteht, welche sich durch kaltes Wasser von einander trennen lassen. Da keine derselben für sich mit Eisessig erhitzt eine Farbreaction zeigt, so war es klar, dass die letztere aus der gegenseitigen Einwirkung der beiden aus Thymochinonoxim mit rauchender Salzsäure entstehenden Verbindungen herrühren musste.

Mit Untersuchung dieser Verhältnisse von Hrn. Prof. Liebermann betraut, habe ich Folgendes festgestellt:

Das ursprüngliche Reactionsproduct des Thymochinonoxims mit Salzsäure wurde mit kaltem Wasser vollständig erschöpft. Der dabei bleibende wasserunlösliche Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint in vollständig einheitlichen gelben Blättchen, welche auch in kaltem Ligroïn löslich sind und daraus in hübschen musivglänzenden, rhombischen Plättchen vom Schmelzpunkt 105°, welche sich als stickstofffrei erwiesen, anschiessen. Diese Substanz ist das früher bereits von Andresen[2]) beschriebene Dichlorthymochinon, mit dem es in allen Eigenschaften bis auf den von Andresen etwas zu niedrig (99°) gefundenen Schmelzpunkt übereinstimmt.

[1]) Privatmittheilung.

[2]) Journ. pr. Ch. [2] 23, 169.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6Cl_2 . (CH_3)(C_3H_7)(O_2)$
Cl	30.80	30.62	30.47 pCt.

Der wasserlösliche Theil des ursprünglichen Reactionsgemisches ist ein salzsaures Salz, welches aus der concentrirten wässrigen Lösung durch rauchende Salzsäure von Neuem in weissen, seideglänzenden Nadeln gefällt wird. Es erwies sich als identisch mit dem gleichfalls durch Andresen bereits bekannten salzsauren Monochloramidothymol.

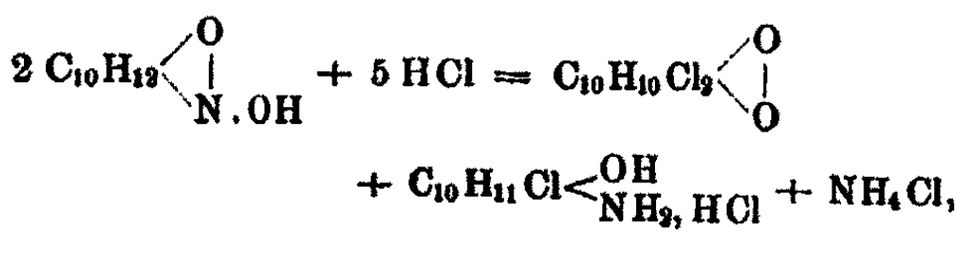
	Gefunden	Berechnet
		für $C_6H(Cl)(CH_3)(C_3H_7)(NH_2)(OH) . HCl$
Cl	29.42	30.08 pCt.

Die zugehörige Base wird durch Ammoniak in hübschen silberglänzenden Blättchen gefällt, welche bei 102 — 103° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
		für $C_6H(Cl)(CH_3)(C_3H_7)(NH_2)(OH)$
Cl	17.86	17.79 pCt.

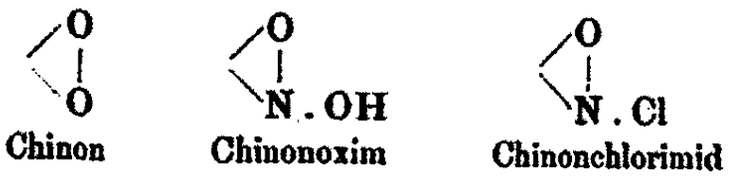
Die beiden vorstehenden Verbindungen bilden die einzigen Reactionsproducte der rauchenden Salzsäure auf Nitrosothymol und entstehen stets in ungefähr molekularem Mengenverhältniss.

Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung:



mit der auch die erhaltenen Ausbeuten übereinstimmen.

Diese Reaction ist deshalb von Interesse, weil sie in Bezug auf die Auffassung der *p*-Nitrosophenole als Chinonoxime nicht allein zeigt, dass hier ein vollständiger Parallelismus der Reaction des Thymochinons und des Thymochinonoxims gegen rauchende Salzsäure stattfindet, sondern noch vielmehr, weil derselbe Parallelismus sich auch für Thymochinonchlorimid ergiebt, für welches eben Andresen genau dieselben Spaltungsproducte erhielt. Dies beweist von Neuem die gegenseitige Relation von Chinon, Chinonoxim und Chinonchlorimid, welche sich in folgenden Theilformeln spiegelt:



Chinon Chinonoxim Chinonchlorimid

und nach denen das Oxim einfach das zum Chinonchlorimid gehörige Hydroxylderivat ist.

Die analogen Reactionen sind übrigens beim Benzolchinon bereits länger durch die Arbeiten von C. Jäger[1]) über Nitrosophenol und R. Hirsch[2]) über Chinonchlorimid bekannt.

Erhitzt man nun ein Gemisch von Dichlorthymochinon und salzsaurem Chlor-*p*-amidothymol in Eisessig, so bildet sich alsbald der oben erwähnte schön rothe Farbstoff. Das Dichlorthymochinon wirkt dabei lediglich als Oxydationsmittel, indem es in Dichlorthymohydrochinon übergeht.

Dies berechtigte zu dem Schluss, dass derselbe Farbstoff sich bilden würde, wenn man salzsaures Chloramidothymol mit Chloranil in eisessigsaurer Lösung erhitzen würde. Der Versuch bestätigte dies und es war hierbei leicht, das aus dem Chloranil entstehende Reactionsproduct in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Eisessig zu isoliren. Dasselbe krystallisirt in schönen langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 232° und erwies sich als Tetrachlorhydrochinon.

	Gefunden	Ber. für $C_6Cl_4(OH)_2$
C	29.80	29.03 pCt.
H	1.09	0.81 »
Cl	57.13	57.26 »

Die analoge Oxydation zu einem schön rothen Farbstoffe zeigt auch das chlorfreie Amidothymol selbst, die Reaction scheint überhaupt eine allgemeinere der gechlorten Chinone gegen *p*-Amidophenole zu sein, wenigstens giebt salzsaures *α*-Amido-*α*-naphtol mit Chloranil in Eisessig einen ganz ähnlichen, nur etwas bläulicheren Farbstoff.

Die Wirkung des Chloranils ist daher gegen derartige *p*-Amidophenole ganz verschieden von der des gewöhnlichen Chinons, da Letzteres nach Zincke und Hedebrand[3]) das Amidothymol glatt zu Thymochinon oxydiren soll.

Der leichteren Zugänglichkeit wegen wurde zunächst der aus *p*-Amidothymol mittelst Chloranil in eisessigsaurer Lösung entstehende Farbstoff untersucht. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol löslich. Er besitzt saure Eigenschaften, da er sich in Ammoniak und Alkalien mit blauer Farbe löst. Essigsaures Blei giebt einen blauen Niederschlag. Der Farbstoff ist chlorfrei. Für die Bildung des Farbstoffes ist auffallend wenig Chloranil, etwa $^1/_3$ vom Gewicht des angewendeten salzsauren Amidothymols, erforderlich, mehr Chloranil schädigt die Reaction.

Zur Reinigung des Farbstoffs wird die ursprüngliche eisessigsaure Lösung des Farbstoffs von dem nach 24 Stunden ausgeschiedenen Tetrachlorhydrochinon abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, mit Benzol aufgenommen und filtrirt.

---

[1]) Diese Berichte VIII, 896.
[2]) Diese Berichte XIII, 1907.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 226, 74.

Die den Farbstoff enthaltende Benzollösung wird vorsichtig verdunstet, der Farbstoff in absolutem Alkohol aufgenommen und mit Wasser und Kochsalzlösung gefällt. Das Kochsalz lässt sich aus dem Farbstoff mit Wasser vollständig auswaschen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche zur Formel $C_{30}H_{38}O_3N_2$ führen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{30}H_{38}N_2O_3$
C	75.82	75.77	75.99 pCt.
H	7.96	8.03	8.00 »
N	6.27	6.18	5.95 »

Analyse I und II rühren von Material aus verschiedenen Darstellungen her.

Die Bildung des Farbstoffes scheint daher nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$3\,C_{10}H_{15}NO + 2\,C_6Cl_4O_2 = 2\,C_6Cl_4(OH)_2 + C_{30}H_{38}N_2O_3 + NH_3,$$

wonach er als ein Oxydationsproduct aus 3 Molekülen Amidothymol erscheint.

Eine Constitutionsformel für den Körper wage ich noch nicht aufzustellen, da ich brauchbare Derivate desselben bisher nicht zu erhalten vermochte, doch möchte ich erwähnen, dass folgende Formel wenigstens mit der Bildungsweise und der Zusammensetzung des Farbstoffs vereinbar ist:

$$N\begin{cases} C_6H(CH_3)(C_3H_7)(NH_2)(OH) \\ C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O \\ C_6H_2(CH_3)(C_3H_7)O \end{cases}>$$

Der Farbstoff, welcher aus Chloramidothymol und Chloranil (oder Dichlorthymochinon) entsteht, hat ganz ähnliche Eigenschaften wie der vorige, und wurde auch in gleicher Weise gereinigt. Er ist chlorhaltig und offenbar, in Folge des Zusammentretens dreier Moleküle Monochloramidothymols, das Trichlorsubstitutionsproduct des vorigen. Hiermit stimmt auch seine Analyse leidlich überein.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{35}Cl_3N_2O_3$
C	61.24	62.33 pCt.
H	6.14	6.06 »
N	4.32	4.84 »
Cl	17.46	18.44 »

Vielleicht stehen diese Farbstoffe mit den sogenannten Indophenolen in näherer Beziehung.

Organ. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.

483. St. v. Kostanecki: Ueber die Synthese des β-Orcins.

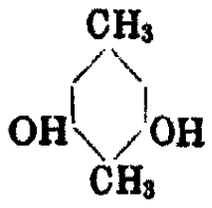
[Vorgelegt der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor Kurzem[1]) habe ich mitgetheilt, dass von den Oxybenzolen nur die Resorcine die Eigenschaft besitzen, mit Kalium- oder Natriumhydrocarbonatlösung in offenem Gefäss erhitzt, in deren Carbonsäuren überzugehen.

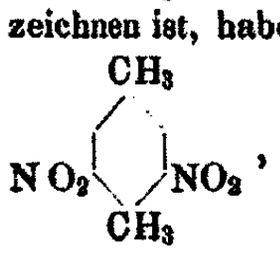
Um zu bestimmen, an welcher Stelle des Benzolkernes die Carboxylgruppe hierbei einzutreten pflegt, erschien es mir von Wichtigkeit, das Verhalten der höheren Homologen des Resorcins gegenüber den Alkalihydrocarbonaten zu untersuchen.

Hierbei wurde es für mich auf Grund theoretischer Anschauungen von besonderem Interesse, ein Dimethylresorcin von der Constitution



in dieser Hinsicht zu prüfen.

Besagtes Dimethylresorcin, welches näher als p-Xylorcin zu bezeichnen ist, habe ich daher vom m-Dinitro-p-Xylol, dessen Constitution



, sowohl von Lellmann[2]) als auch auf anderem Wege von Nölting und Gessert[3]) bewiesen ist, dargestellt.

Zu meiner Ueberraschung hat es sich dabei herausgestellt, dass das neue p-Xylorcin mit dem von Stenhouse und Groves aus einigen Flechtenarten gewonnenen und bisher noch nicht künstlich dargestellten β-Orcin (Betorcinol) identisch ist.

Dieser Befund war um so unerwarteter, als Stenhouse und Groves aus weiter unten entwickelten Gründen, gerade obige Stellung der Substituenten für ihr β-Orcin als wenig wahrscheinlich ansahen.

Zur Darstellung des p-Xylorcins wählte ich denselben Weg, welchen Knecht[4]) zur Darstellung des Cresorcins und Mesorcins und Pfaff[5]) zur Darstellung des m-Xylorcins eingeschlagen haben, indem

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3202.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 228, 650.
[3]) Diese Berichte XIX, 144.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 215, 83.
[5]) Diese Berichte XVI, 1138.

ich in dem *m*-Dinitro-*p*-Xylol die Nitrogruppen successive durch Amido- und Hydroxylgruppen austauschte.

Das *p*-Xylol wurde sowohl nach der Vorschrift von Lellmann als auch nach derjenigen von Nölting und Gessert nitrirt. In beiden Fällen entstehen alle drei theoretisch möglichen Dinitro-*p*-Xylole neben einander. Die mühsame und schwierige Trennung der Isomeren konnte auf folgende Weise umgangen werden.

Das rohe Nitroproduct wurde, um die grösste Menge des am leichtesten löslichen *o*-Dinitro-*p*-Xylols zu entfernen, aus Alkohol umkrystallisirt, und alsdann in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium reducirt. Gegen dieses Reagens verhalten sich die isomeren Dinitro-*p*-Xylole verschieden.

Bereits Fittig, Ahrens und Mattheides[1]) gaben bei ihrer Untersuchung der Nitroderivate des *p*-Xylols an, dass es ihnen nicht gelungen sei, aus dem bei 94° schmelzenden (*o*)-Dinitro-*p*-Xylol ein krystallisirbares Nitramin mittelst Schwefelammonium zu erhalten, während das bei 124° schmelzende (*m*)-Dinitro-*p*-Xylol ein schön krystallisirendes, bei 96° schmelzendes Nitroxylidin liefert. Durch diese Angabe war der Weg vorgezeichnet, den ich zur Isolirung des *m*-Nitro-*p*-Xylidins einzuschlagen hatte. Ich erhielt jedoch bei der Reduction mit Schwefelammonium nicht wie die genannten Forscher das *m*-Nitroxylidin allein, sondern es lag ein Gemisch zweier Nitramine vor. Dieselben erwiesen sich als ungleich leicht löslich im Alkohol.

p-Nitro-*p*-Xylidin, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2NH_2$
$(CH_3:CH_3:NO_2:NH_2 = 1:4:2:5)$.

Das schwerer lösliche erwies sich identisch mit dem von Nölting, Witt und Forel[2]) beschriebenen und aus *p*-Xylidin dargestellten *p*-Nitro-*p*-Xylidin. Es krystallisirte aus Alkohol in Tafeln, welche den richtigen Schmelzpunkt 142° zeigten und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_2NO_2NH_2$
N	16.86	16.86 pCt.

Seine Acetylverbindung schmolz richtig bei 166°.

Auch das mittelst Zinn und Salzsäure aus diesem *p*-Nitro-*p*-Xylidin erhaltene Diamin schmolz übereinstimmend mit den Angaben von Nölting, Witt und Forel bei 146.5—147° und zeigte die für Paradiamine charakteristischen Reactionen. Mit salpetriger Säure lieferte dieses Nitroxylidin ferner ein Nitroxylenol, welches, wie zu erwarten war, mit dem von Olivieri[3]) und Goldschmidt und Schmidt[4]) er-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 22.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2665.
[3]) Gazz. chim. 1882, 161.
[4]) Diese Berichte XVIII, 568.

haltenen *p*-Nitro-*p*-Xylenol identisch war. Es schmolz bei 121—122° und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_2NO_2OH$
N	8.27	8.39 pCt.

Das Auftreten des *p*-Nitro-*p*-Xylidins in dem Reductionsproducte des rohen Dinitro-*p*-Xylols steht übrigens im Einklang mit der Beobachtung von Lellmann, dass *p*-Dinitro-*p*-Xylol einen Bestandtheil des rohen Dinitro-*p*-Xylols ausmacht.

Besser als durch Alkohol kann die Trennung der beiden Nitroxylidine darauf gestützt werden, dass das *p*-Dinitro-*p*-Xylol leichter als das *m*-Dinitroderivat von alkoholischem Schwefelammonium reducirt wird. Man leitet daher in die heisse, alkoholisch-ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff etwa eine Stunde lang ein, dampft bis zur Trockene ab und entzieht dem Reactionsproducte mit verdünnter Salzsäure das *p*-Nitro-*p*-Xylidin. Diese Verbindung krystallisirt aus Alkohol in so charakteristischer Form, dass man auf diese Weise auch noch kleine Mengen *p*-Dinitro-*p*-Xylols nachweisen kann.

m-Nitro-*p*-Xylidin, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2NH_2$ ($CH_3 : CH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 4 : 3 : 5$).

Der in Salzsäure unlösliche Theil wird mit Alkohol ausgekocht, woraus beim Erkalten die, das ganze Krystallisationsgefäss erfüllenden Nadeln des reinen *m*-Dinitro-*p*-Xylols auskrystallisiren. Wird dasselbe wieder in alkoholischem Ammoniak gelöst und in die siedende Lösung ein starker Strom von Schwefelwasserstoff etwa zwei Stunden lang eingeleitet, so wird auch dieses *m*-Dinitro-*p*-Xylol reducirt und man erhält das von Fittig, Ahrens und Mattheides beschriebene, bei 96° schmelzende *m*-Nitro-*p*-Xylidin.

Zur näheren Charakterisirung desselben wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid seine Acetylverbindung dargestellt. Dieselbe krystallisirt aus Wasser in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkte 180°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(CH_3)_2NO_2NH(C_2H_3O)$
N	13.43	13.46 pCt.

m-Nitro-*p*-Xylenol, $C_6H_2(CH_3)_2NO_2OH$ ($CH_3 : CH_3 : NO_2 : OH = 1 : 4 : 3 : 5$).

Um dieses Nitroxylidin in das zugehörige Nitroxylenol überzuführen, wurde es in verdünnter Schwefelsäure gelöst (auf 1 g des Amins wurden 10 g concentrirter Schwefelsäure und 100 g Wasser angewandt) und die berechnete Menge salpetrigsauren Natrons in der Kälte hinzugesetzt. Nach dem Kochen und Wiedererkalten der Lösung krystallisirt das meiste *m*-Nitro-*p*-Xylenol aus, der Rest wird mit Aether

ausgezogen. Das so gewonnene *m*-Nitro-*p*-Xylenol krystallisirt aus Petroleumäther in ledergelben Blättchen, welche bei 91° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	57.32	57.48 pCt.
H	5.46	5.39 »
N	8 44	8.39 »

Sämmtliche drei theoretisch möglichen Mononitro-*p*-Xylenole sind bereits von Olivieri[1]) beschrieben worden. Von diesen konnte nur das bei 86° schmelzende γ-Nitro-*p*-Xylenol mit dem obigen identisch sein. In der Absicht, das *m*-Nitro-*p*-Xylenol auf dem von Olivieri angegebenen Wege in bequemerer Weise zu erhalten, wurde nach dessen Vorschrift *p*-Xylenolsulfosäure aus *p*-Xylenol dargestellt und zu der wässerigen Lösung die theoretische Menge Salpetersäure hinzugesetzt. Ich erhielt jedoch stets als Hauptproduct Dinitro-*p*-Xylenol, neben kleinen Mengen *p*-Xylochinons, so dass es mir nicht gelungen ist, nach Olivieri's Angaben das Mononitroproduct zu erhalten.

Dinitro-*p*-Xylenol, $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$, krystallisirt aus Wasser in schönen gelben Blättchen, aus Petroleumäther in blumenkohlartig gruppirten Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 121°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_2OH$
N	13.40	13.20 pCt.

p-Xylorcin, $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$ ($CH_3 : CH_3 : OH : OH = 1 : 4 : 3 : 5$).

Das *m*-Nitro-*p*-Xylenol wurde nun mit Zinn und Salzsäure reducirt, die entzinnte Lösung zur Trockene abgedampft und das erhaltene salzsaure Amido-*p*-Xylenol diazotirt. Auf 1 g des salzsauren Salzes wurden 10 g concentrirte Schwefelsäure und 100 g Wasser genommen. Beim Diazotiren muss mit Eis und Kochsalz gekühlt werden, da selbst in der Kälte Stickstoff reichlich entweicht. Die Diazolösung wird nach kurzem Stehen bis zum Kochen erhitzt, filtrirt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Die eingeengten Aetherauszüge schüttelt man mit verdünnter Sodalösung durch, wobei die Aetherschicht merklich heller wird, hebt letztere ab und verdampft sie nun bis zur Trockene. Das *p*-Xylorcin bleibt als strahlenförmig krystallisirte Masse zurück. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe destillirt oder besser aus Benzol umkrystallisirt. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$
C	69.19	69.66	69.57 pCt.
H	7.49	7.33	7.24 »

Das *p*-Xylorcin siedet bei 277—280° und zeigt, bis auf eine gleich zu erwähnende Ausnahme, alle Eigenschaften des von Stenhouse

[1]) l. c.

und Groves beschriebenen β-Orcins. Wie dieses schmilzt es bei 163°, zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, röthet sich viel schneller, als das gewöhnliche Orcin an ammoniakhaltiger Luft, und krystallisirt aus Wasser in schön ausgebildeten Säulen, welche Hr. Dr. A. Fock zu messen die Güte hatte. Derselbe theilt mir mit, dass sich dieselben als identisch mit den von Miller[1]) gemessenen Krystallen des β-Orcins erwiesen haben. Die betreffenden Zahlen werden am anderen Orte von Hrn. Dr. A. Fock mitgetheilt werden. Ausserdem zeigen auch die Derivate, wie die Tetrabrom- und Nitrosoverbindung, die ich nach den Angaben von Stenhouse und Groves vom *p*-Xylorcin dargestellt habe, mit den von Stenhouse u. Groves beschriebenen Verbindungen völlige Identität. Nur in einem Punkte findet eine Abweichung von den Angaben von Stenhouse und Groves statt. Die genannten Forscher geben als ein Unterscheidungsmerkmal ihrer Verbindung von dem Orcin an, dass erstere beim Erhitzen mit verdünnter Natronlauge und Chloroform keine Fluorescenz zeige. Das *p*-Xylorcin giebt aber bei dieser Behandlung eine schön grüne Fluorescenz, durchaus ähnlich der beim Orcin von Schwarz[2]) beschriebenen.

Tetrabrom-*p*-Xylorcin, $C_8H_6Br_4O_2$.

Wie oben erwähnt, wurde zur vollständigeren Identificirung meines *p*-Xylorcins mit dem β-Orcin von Stenhouse und Groves, durch Behandeln des *p*-Xylorcins mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung, die Tetrabromverbindung dargestellt. Das erhaltene Product aus Petroleumäther umkrystallisirt, bildete grosse Tafeln vom Schmp. 101°.

	Gefunden	Berechnet
Br	70.18	70.48 pCt.

Aus dieser Synthese des β-Orcins ergiebt sich die oben angenommene Constitution desselben. Wie bereits erwähnt, hielten Stenhouse und Groves diese Formel für wenig wahrscheinlich. In ihrer ausführlichen Abhandlung über das Betorcinol und einige seiner Derivate[3]) beschrieben sie das Mononitrosobetorcinol und schlossen aus dem Umstande, dass das β-Orcin kein Di-, sondern nur ein Mononitrosoderivat bildet, dass die Parastellung zu einer Hydroxylgruppe durch eine Methylgruppe besetzt sein müsste, da es sonst ebenso wie Resorcin und Orcin ein Dinitrosoproduct liefern sollte. Es war also zur genauen Identificirung der beiden Körper, sowie für die Kenntniss der Nitrosoverbindungen angebracht, auch das Nitroso-*p*-Xylorcin darzustellen.

---

[1]) Ann. Chem Pharm. 68, 105.
[2]) Diese Berichte XIII, 543.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 203, 294.

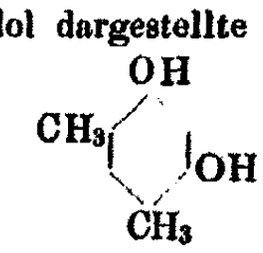
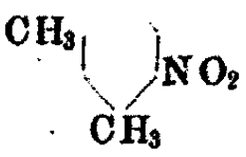
Nitroso-*p*-Xylorcin, $C_8H_9NO_3$.

Diese Verbindung ist, wenn man genau nach den Angaben von Stenhouse und Groves arbeitet, durch Einwirkung von Nitrosylsulfat auf *p*-Xylorcin in wässeriger Lösung leicht zu erhalten. In ihren Eigenschaften stimmt sie mit dem Nitrosobetaorcinol völlig überein. Zur Analyse wurde sie aus Benzol unkrystallisirt. Eine Stickstoffbestimmung ergab, dass ein Mononitrosoproduct vorlag.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_9NO_3$
N	8.53	8.39 pCt.

Von dem *p*-Xylorcin lässt sich theoretisch nur eine Carbonsäure ableiten, welche daher mit Bezug auf die Kenntniss der Flechtensäuren besonderes Interesse beansprucht. Ich versuchte daher dieselbe synthetisch aus *p*-Xylorcin mittelst Alkalihydrocarbonaten darzustellen. Leider ist mir dies bisher nicht gelungen. Mit Kaliumhydrocarbonatlösung liefert *p*-Xylorcin am Rückflusskühler erhitzt, nur minimale Spuren einer durch verdünnte Eisenchloridlösung sich rothviolett färbenden Säure und auch beim Erhitzen im Rohr bei verschiedener Temperatur konnte sie nicht erhalten werden.

m-Xylorcincarbonsäure.

Ganz anders verhält sich dagegen das isomere von Pfaff[1]) aus *m*-Dinitro-*m*-Xylol dargestellte *m*-Xylorcin. Diesem Letzteren kommt die Constitution  zu, da, wie Nölting und Collin[2]) gezeigt haben, das aus *m*-Dinitro-*m*-Xylol durch partielle Reduction entstehende *m*-Nitro-*m*-Xylidin die Constitutionsformel  besitzt. Im offenen Gefäss liefert es ebenfalls keine Carbonsäure. Erhitzt man es jedoch mit Natriumhydrocarbonatlösung (4 Theile Natriumhydrocarbonat und 5 Theile Wasser) im Rohr auf 130°, so erhält man eine in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Säure, welche aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten Säulen krystallisirt. Die Krystalle sind wasserfrei.

	Gefunden	Ber. für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2COOH$
C	59.13	59.34 pCt.
H	5.57	5.49 »

[1]) Diese Berichte XVI, 1138. [2]) Diese Berichte XVII, 265.

Diese Verbindung schmilzt bei 196° unter Kohlensäureabspaltung und wird von Eisenchloridlösung tiefblau gefärbt.

Zur näheren Charakteristik des *m*-Xylorcins sei hier noch erwähnt, dass dasselbe bei 276—279° siedet und an ammoniakhaltiger Luft sich nicht verändert. Es krystallisirt aus Chloroform in blendend weissen Krystallen, über die Hr. Dr. Fock mir folgendes mittheilt:

»Krystallsystem monosymmetrisch«.

$$a : b : c = 1.7237 : 1 : ?$$
$$\beta = 38^{0}\,21'.$$

Farblose, dünne Blättchen, an denen nur die Basis OP (001) und ein Flächenpaar ∞P (110) auftraten, so dass eine vollständige Bestimmung der Substanz nicht möglich war.

Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle zeigen ganz die gleiche Ausbildung nur mit dem Unterschiede, dass die Blättchen weit dünner und zerbrechlicher sind.

$$110 : 1\bar{1}1 = 94^{0}\,14'$$
$$110 : 001 = 57^{0}\,54'$$

Spaltbarkeit vollkommen nach der Basis.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

484. Hermann Wende: Ueber eine Carbonsäure des Kreosols.

(Eingegangen am 2. August.)

Da das Kreosol nach der von Kostanecki[1]) aufgestellten Theorie über den Eintritt von Kohlensäure in Phenole, sowie nach speciellen darauf gerichteten Versuchen nicht zu denjenigen Verbindungen gehört, welche beim Kochen mit Hydrocarbonaten in Carbonsäuren übergehen, so erschien es zur Vervollständigung des Materials wünschenswerth, andere Mittel zur Einführung von Kohlensäure in das Kreosol zu versuchen. Hierzu wurde die Methode mittelst Natrium und Kohlensäure, welche bei dem stellungsanalogen Eugenol zum Ziele führt, gewählt.

Als Ausgangsmaterial diente eine Buchenholzkreosotfraction, welche in der Fabrik von Hartmann und Hauers in Hannover auf

[1]) Diese Berichte XVIII, 3202.

den Siedepunkt 219—224° gebracht war und nach mehrfachem Umdestilliren im Laboratorium innerhalb dieser Grenzen constant siedete. In etwa je 50g dieses Materials, welches nach Tiemann und Koppe[1]) aus fast reinem Kreosol besteht, wurden nach und nach 4 g Natrium unter beständigem Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmte sich bald von selbst und das Natrium löste sich unter Wasserstoffentwicklung auf, aber nur zum geringen Theil und sehr langsam, weshalb der Process durch zeitweises gelindes Erhitzen beschleunigt wurde. Es trat nun eine lebhafte Reaction ein, bei der die Flüssigkeit unter starker Erwärmung einen grossblasigen Schaum bildete und schliesslich eine dickliche Beschaffenheit und gelbe Farbe annahm. Das erkaltete Product wurde mit verdünnter Salzsäure übersättigt, das hierbei in Gestalt eines dunkel gefärbten Oeles ausgeschiedene Gemenge von Kreosol und der gebildeten Kreosolcarbonsäure in Aether gelöst und der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Sodalösung die Säure entzogen. Beim Versetzen der Sodalösung mit Salzsäure schied sich die neue Säure als Oel ab, das in der Regel erst erstarrte, nachdem es von Neuem mit Aether aufgenommen und letzterer verdampft worden war. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol oder Ligroïn wurde die Verbindung rein erhalten.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(O\overset{3}{C}H_3)(O\overset{4}{H})(C\overset{5}{O}OH)$
C	59.83	59.79	59.34 pCt.
H	5.59	5.69	5.40 »

Die Kreosolcarbonsäure krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, die bei 180—182° schmelzen, ist schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie unzersetzt. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt.

Salze der Kreosolcarbonsäure.[2])

Kreosolcarbonsaures Ammoniak, $C_9H_9O_4.NH_4$ Aus der Lösung der Säure in Ammoniak krystallisirte nach dem Eindampfen das Ammoniumsalz in zu Kugeln vereinigten Nadeln aus.

	Gefunden	Berechnet
N	7.09	7.04 pCt.

[1]) Diese Berichte XIV, 2014.

[2]) Die vorliegenden Salze, mit Ausnahme des Baryumsalzes, verloren beim Trocknen bei 100° zwar an Gewicht, indess konnte ihr event. Krystallwassergehalt nicht mit Genauigkeit festgestellt werden, da gleichzeitig eine geringe Zersetzung der Substanzen erfolgte.

Kreosolcarbonsaures Kalium, $C_9H_9O_4.K$. Eine ätherische Lösung der Säure wurde mit einer concentrirten alkoholischen Kalilösung versetzt. Kleine, leicht lösliche Nadeln.

	Gefunden	Berechet
K	18.02	17.73 pCt.

Kreosolcarbonsaures Baryum, $(C_9H_9O_4)_2Ba$. Die Säure wurde mit frisch gefälltem, kohlensauren Baryt längere Zeit unter Erwärmen digerirt. Beim Eindampfen des Filtrats schied sich das Salz in kleinen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln aus.

	Gefunden	Berechnet
Ba	27.30	27.45 dCt.

Kreosolcarbonsaures Blei, $(C_9H_9O_4)_2Pb$, fällt als weisses Pulver beim Versetzen der Lösung des Ammoniaksalzes oder der alkoholischen Lösung der Säure mit Bleizuckerlösung.

	Gefunden	Berechnet
Pb	36.12	36.38 pCt.

Kreosolcarbonsaures Kupfer, $(C_9H_9O_4)_2Cu$. Wie das Bleisalz durch Fällung mit Kupfervitriollösung erhalten, ist es ein gelbes, in trocknem Zustande sehr elektrisches Pulver.

	Gefunden	Berechnet
Cu	15.36	14.92 pCt.

Kreosolcarbonsäure-Methyläther, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OH)(COOCH_3)$. Er wurde durch Sättigen der Lösung der Säure in absolutem Methylalkohol mit Salzsäuregas dargestellt. Nach Verdunsten des überschüssigen Alkohols wurde die zurückbleibende Masse in Aether gelöst und die Aetherlösung, behufs Befreiung des gebildeten Methyläthers von unangegriffener Säure, mit Sodalösung geschüttelt. Das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Oel besass einen angenehmen Geruch und erstarrte grösstentheils zu wohlausgebildeten Krystallen[1]), über welche ich Hrn. Dr. Fock nachfolgende Notiz verdanke:

»Rhombisch:

$$a : b : c = 0.5285 : 1 : 0.7334.$$

Beobachtete Formen:

$$OP(001),\ \infty\breve{P}\infty(010),\ \breve{P}\infty(011),\ P(111).$$

Kleine, farblose Krystalle, anscheinend hexagonale Pyramiden mit der Basis. Die Hemidomenflächen sind ebenso wie die Pinakoïde

[1]) Die nicht unbeträchtliche Menge des von den Krystallen abgesaugten Oeles erstarrte auch nach langer Zeit nicht. Dies geschah erst, nachdem sie durch Versetzen mit wenig Kali in die feste Alkaliverbindung übergeführt und diese mit Säure wieder zerlegt worden war. Aus verdünntem Alkohol schoss die Verbindung dann in schönen, glasglänzenden Säulen an, die mit dem obigen Aether in jeder Hinsicht identisch waren (Analyse III).

gut spiegelnd, während die Flächen der Pyramide stets matt und gekrümmt erscheinen.

	Beobachtet	Berechnet
$011 : 01\bar{1}$	= 68° 34′	—
$001 : 111$	= 57° 30′	—
$111 : 1\bar{1}1$	= circa 47°	46° 24′
$011 : 111$	= 50° 30′	51° 5′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Der Methyläther schmilzt bei 92° und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	61.09	60.88	61.04	61.22 pCt.
H	6.31	6.23	6.36	6.12 »

Kreosolcarbonsäure-Aethyläther, $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)(OH)(COOC_2H_5)$, auf dieselbe Weise wie den Methyläther erhalten, bildet kleine Nadeln oder Prismen, die bei 77° schmelzen.

	Gefunden I.	II.	Berechnet
C	62.23	63.03	62.86 pCt.
H	6.78	6.80	6.67 »

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

485. C. Liebermann und St. v. Kostanecki: Ueber die Spektra der methylirten Oxyanthrachinone.

(Eingegangen am 13. August.)

Zur Unterscheidung der Oxyanthrachinone werden bekanntlich die Spektra bald ihrer alkalischen Lösungen, bald der Lösungen in concentrirter Schwefelsäure häufig benutzt. Eine umfassendere Zusammenstellung derselben existirt aber bisher nicht, obwohl eine solche im Hinblick auf die meist vollständig bekannte Constitution dieser Verbindungen wohl von Interesse sein dürfte. In der Absicht, dahingehende Betrachtungen anzuregen und ihnen eine grössere Ausdehnung zu geben, haben wir uns zunächst die Vermehrung des Materials angelegen sein lassen, und es sind demzufolge während des letzten Jahres auf unsere Veranlassung von Praktikanten des diesseitigen

Laboratoriums zahlreiche neue Oxyanthrachinone und namentlich die analogen, von methylirten Anthracenen sich ableitenden Derivate synthetisch dargestellt worden. Dabei haben sich einige allgemeiner interessante Resultate ergeben, welche wir hier mittheilen möchten.

Bei den Monooxyanthrachinonen bietet das Spektroskop[1]) keine sonderlichen Anhaltspunkte dar, da jene keine scharfe Streifenspektra, sondern nur verwaschene Auslöschungen zeigen. Um so werthvollere Kennzeichen ergeben die Spektra der Dioxyanthrachinone.

Die letzteren zeigen mehrfach auch in alkalischer Lösung zum Vergleich brauchbare Spektra. Viel geeigneter sind aber in der ganzen Gruppe der Anthrachinonderivate die Spektra der Lösungen in concentrirter — selbstverständlich reiner, nitrosefreier — Schwefelsäure. Die Kennzeichen sind hier meist so scharf, dass wir uns häufig fast allein von ihnen leiten lassen konnten, wo es sich um Ermittelung von Trennungs- oder Reinigungsmethoden, oder um Feststellung der Reinheit der Verbindungen handelte. Dabei sind dieselben Kennzeichen meist so charakteristisch, dass oft ein Blick durch das Spektroskop genügt, um die Zugehörigkeit einer neuen Verbindung zu einer bestimmten Isomerengruppe zu erfahren.

Die 8 gutbekannten Dioxyanthrachinone lassen sich sämmtlich durch die Spektren ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure unterscheiden. Schwierig ist so nur die Unterscheidung von Alizarin und Isoanthraflavinsäure, welche letzteren aber in der Verschiedenheit ihrer Lösungsfarben in Alkali, in ihrer verschiedenen Färbefähigkeit u. s. w. überreichliche Unterscheidungsmerkmale haben.

Zu 6 von den 8 Bioxyanthrachinonen sind nun durch frühere Arbeiten von O. Fischer[2]), Fraude[3]), Nietzki[4]), Liebermann[5]), Liebermann und Fischer[6]) und durch neuere Arbeiten von Niementowski und v. Kostanecki[7]) Mono- und Dimethylhomologe bekannt, desgleichen ein solches für das eine der Tetraoxyanthrachinone durch Cahn[8]), und in letzter Zeit sind im hiesigen Laboratorium von Cahn (siehe die folgenden Abhandlungen), Birukow und Wende

---

[1]) Die folgenden Angaben beziehen sich lediglich auf Beobachtungen mit dem Browning'schen Spektroskop à directe vision. Indessen sind bereits auch genauere Bestimmungen nach Wellenlängen von Hrn. Weber im physikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule in Angriff genommen.

[2]) Diese Berichte VIII, 676.

[3]) Liebig's Annalen 202, 166.

[4]) Diese Berichte X, 2012.

[5]) Diese Berichte VIII, 970.

[6]) Diese Berichte VIII, 1102.

[7]) Diese Berichte XVIII, 2138.

[8]) Diese Berichte XIX, 757.

Mono-, Di- und Trimethylhomologe des Anthragallols dargestellt worden.

Die Methylhomologen unserer Gruppe zeigen nun ganz allgemein fast genau die Eigenschaften der zugehörigen Grundsubstanzen, so dass Methylalizarin sich bis in weitgehende Einzelheiten wie Alizarin, Dimethylanthrarufin wie Anthrarufin, Methylchinizarin wie Chinizarin u. s. w. verhält. So färben, um ein Beispiel zu geben, die sämmtlichen methylirten Anthragallole wie Anthragallol[1]) und ganz verschieden vom Alizarin, so dass hiernach gruppenweise Anthragallole von Alizarinen, Chinizarinen u. s. w. unterscheidbar sind.

Diese Aehnlichkeit der Homologen mit der zugehörigen Grundsubstanz findet nun auch bezüglich der Spektra statt, so dass hier oft mittelst des Spektroskops an minimalen Mengen Substanz die speciellere Constitution erkannt werden kann.

Mit Bezug auf die tabellarische Zusammenstellung (s. S. 2330) der Spektra der Methylhomologen und ihrer Grundsubstanzen muss daran erinnert werden, dass die Zusammengehörigkeit derselben stets nur aus rein chemischen Gründen, meist aus der gleichartigen Synthese, abgeleitet ist. Auf die Zugehörigkeit der Chrysophansäure zum Chrysazin wegen ihrer chemischen Aehnlichkeit hat der Eine von uns[2]) früher hingewiesen, die auffallende spektroskopische Beziehung verleiht jetzt diesem Schluss eine werthvolle Stütze.

Ein Blick auf die folgenden Tabellen (s. S. 2331) lehrt, dass zwischen den Methylhomologen und ihren Grundsubstanzen nicht absolute spektroskopische Gleichheit, sondern vielmehr nur eine sehr weitgehende Aehnlichkeit besteht, die sich durch ein gleichartiges, aber etwas nach rechts oder links verschobenes Spektrum äussert. Der Betrag der Verschiebung für eine Methylgruppe ist äusserst gering, er wächst jedoch anscheinend mit der Zahl der Methylgruppen.

Aehnliche spektroskopische Beziehungen sind übrigens bereits von Krüss[3]) in der Indigo- und Fluoresceïngruppe beobachtet und in ausführlicherer Weise untersucht worden.

Die Relationen der Trioxyanthrachinone unter einander und zu ihren Methylhomolgen zeigt Tab. 2 und 3. Für die homologen Anthra-

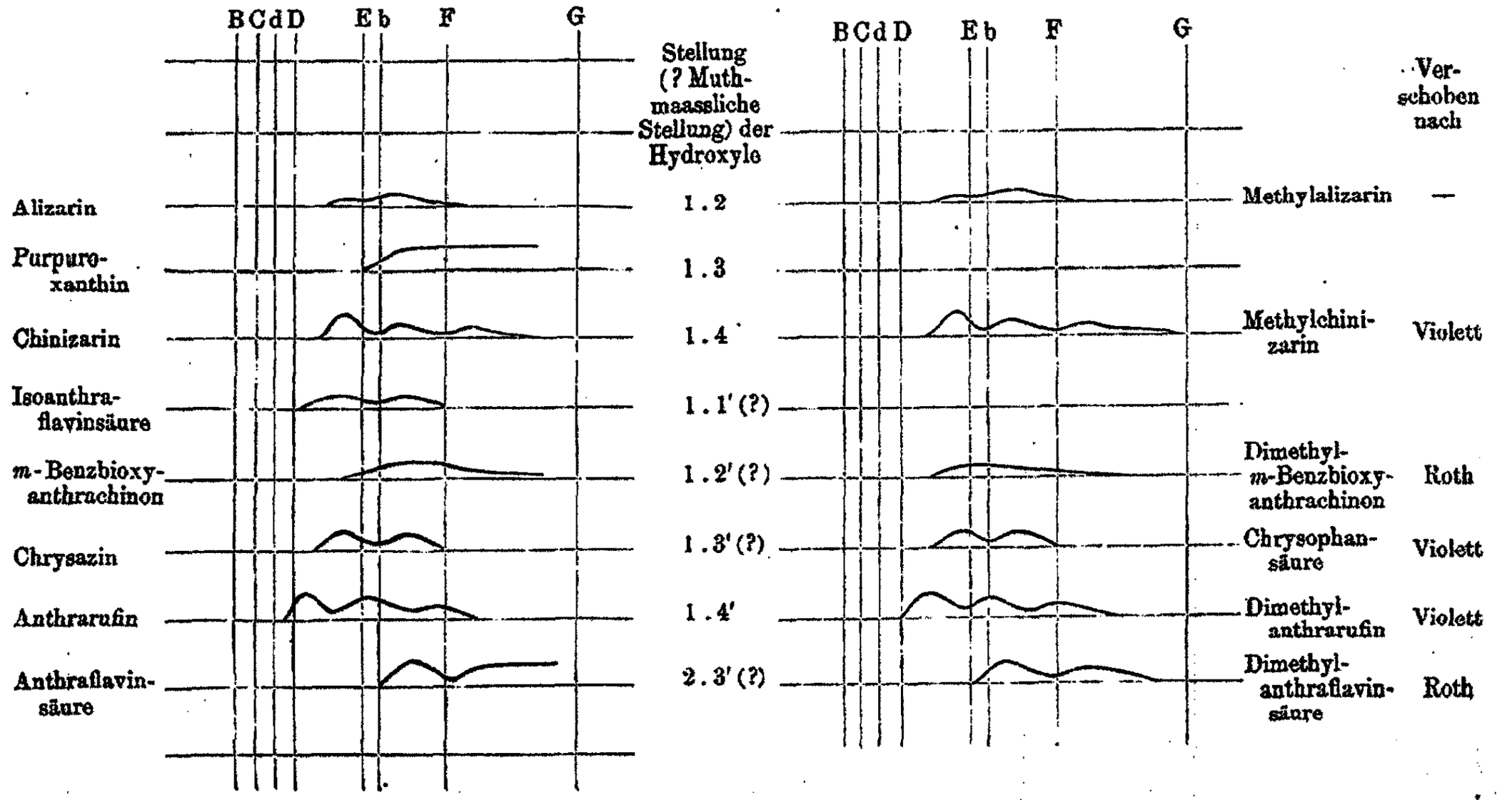
---

[1]) Diese Thatsachen sind eine neue Bestätigung unserer Färbetheorie der Oxyanthrachinone (Diese Berichte XVIII, 2142), wonach das Färbevermögen derselben von der Stellung ihrer Hydroxyle abhängt. Zur weiteren Bestätigung dieser Theorie wollen wir hier noch anführen, dass auch die Oxyanthragallole — Noah's Monoxyanthragallol, dessen Pentaoxyanthrachinon (Dioxyanthragallol) und die Rufigallussäure (Trioxyanthragallol) — nicht allein färben, sondern fast ganz mit den Nüancen des Anthragallols färben.

[2]) Liebig's Annalen Bd. 183

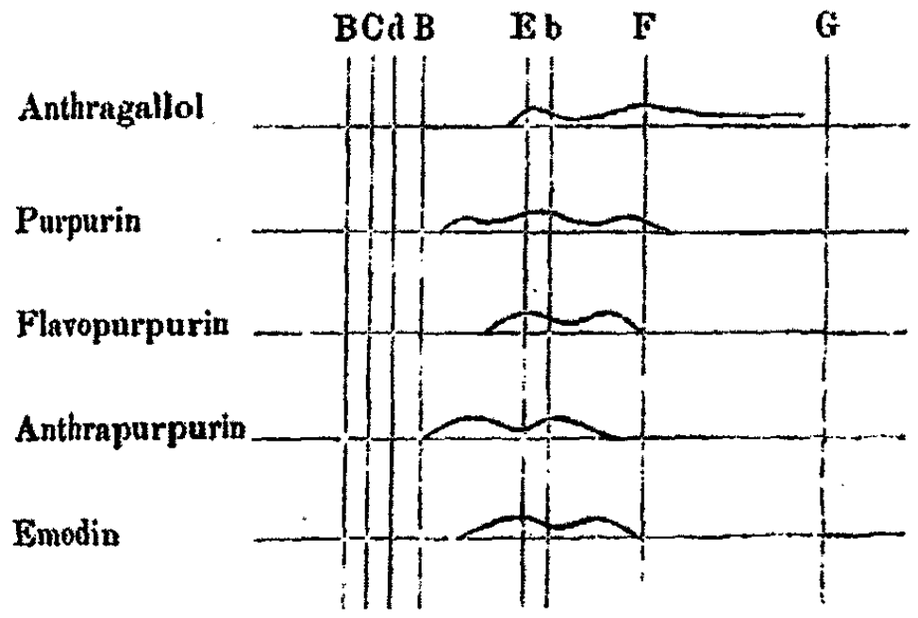
[3]) Diese Berichte XVI, 2054 und XVIII, 1426.

Tab. 1. Spectra der Dioxyanthrachinone und ihrer Methylhomologen in concentrirter Schwefelsäure.

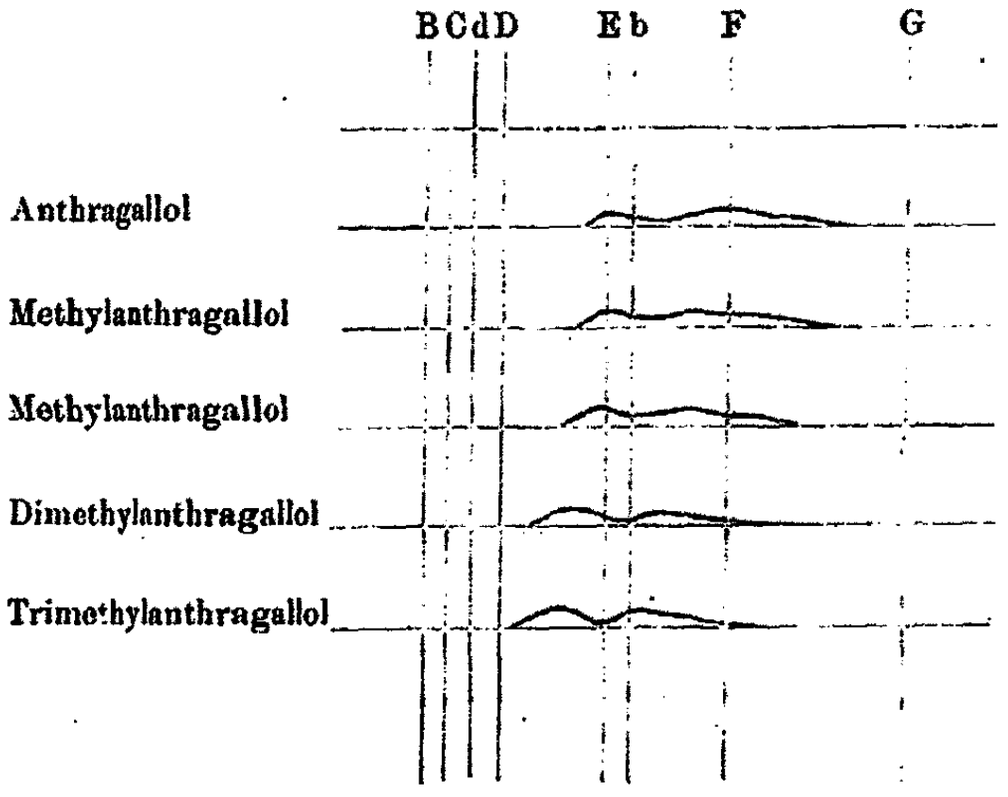


gallole ist die Analogie vollkommen. Die beiden Monomethylanthragallole von Cahn zeigen eine kaum merkliche Verschiebung. Dimethylanthragallol hat auf unsere Veranlassung Hr. Birukow dargestellt, indem er aus käuflichem *m*-Xylidin mittelst der Sandmeyerschen Reaction *m*-Xylylsäure, $C_6H_3(CH_3)_2 . CO_2H$, herstellte und diese mit concentrirter Schwefelsäure und Gallussäure condensirte. In ähnlicher Weise liessen wir durch Hrn. Wende aus ψ-Cumidin dargestellte Durylsäure mit Gallussäure und concentrirter Schwefelsäure condensiren.

Tab. 2. Spectra der Trioxyanthrachinone in concentr. Schwefelsäure.



Tab. 3. Spectra der Anthragallole in concentr. Schwefelsäure.



Dimethyl- und Trimethylanthragallol zeigen im Allgemeinen die äusseren Eigenschaften, Färbevermögen u. s. w. der Anthragallole. Das Dimethylanthragallol wurde bisher nicht analysirt, dagegen ergab das Trimethylanthragallol bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_9(CH_3)_3(OH)_3 . O_3$
C	68.79	68.46 pCt.
H	5.33	4.70 »

Ausführlichere Angaben über Darstellungsweise und Eigenschaften dieser Verbindungen werden später von den Herren Birukow und Wende mitgetheilt werden. Dimethyl- und namentlich Trimethylanthragallol zeigen eine bedeutend stärkere Verschiebung der Streifen nach Roth als die Monomethylanthragallole.

Zu einer besonderen Betrachtung giebt das Emodin (Methyltrioxyanthrachinon) Anlass. Vergleicht man sein Spektrum mit dem der Trioxyanthrachinone, so gleicht es dem des Flavopurpurins am meisten. Nichts desto weniger kann es ein Homologes dieser Verbindung nicht sein, da es sich chemisch vollständig verschieden von derselben verhält. Chemisch gleicht das Emodin der Chrysophansäure sehr, mit der es auch zugleich im Rhabarber vorkommt. Auch das Spektrum des Emodins stimmt mit dem der Chrysophansäure nahezu überein. Das Spektrum des Emodins ist daher wahrscheinlich durch Vergleich nicht mit einem Tri-, sondern mit einem Dioxyanthrachinon, der Chrysophansäure zu deuten, dessen hydroxylirter Abkömmling es sein und in dem das Hydroxyl eine mit Bezug auf das Spektrum indifferente Stelle einnehmen dürfte.

Uebrigens verdient betont zu werden, dass die Spektralunterschiede zwischen den einzelnen isomeren Trioxyanthrachinonen nicht mehr so scharf wie bei den Dioxyanthrachinonen sind, ohne dass indessen die Spektra dadurch ihre Bedeutung für die Erkennung verlören. Der geringere Unterschied rührt wohl von der gehäufteren Hydroxylzahl her, wodurch eine bestimmte, auf das Spektrum influirende Stellung der Hydroxyle öfter erreicht werden kann.

Eine Ausnahme der im Vorstehenden erwähnten Regelmässigkeiten ist indessen schon jetzt beobachtet worden, indem das Dimethylanthrachryson von Cahn ein mit dem Anthrachryson nicht übereinstimmendes Spektrum zeigt.

Organ. Laborator. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

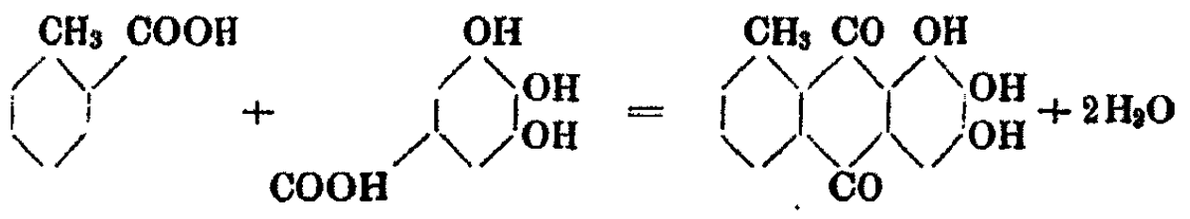
[1]) Diese Berichte XIX, 753 u. 757.

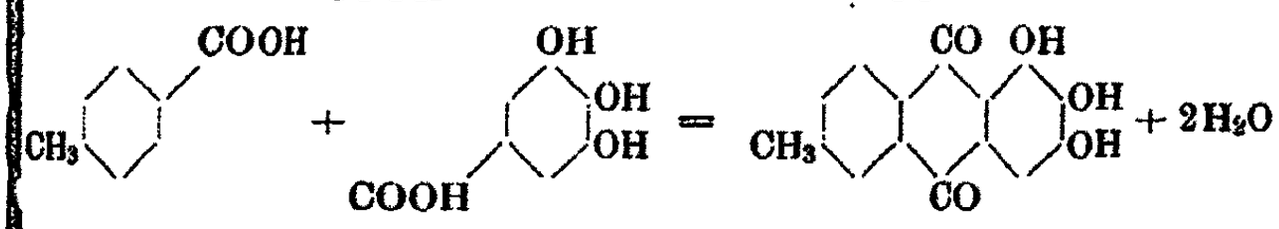
486. Ernst L. Cahn: Ueber Methylanthragallole.

(Eingegangen am 2. August.)

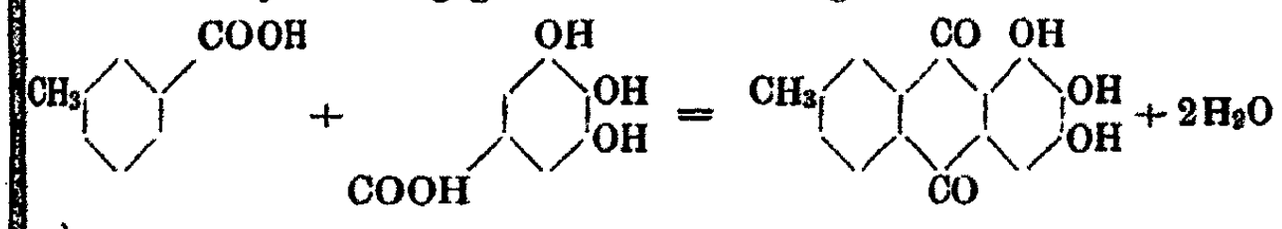
In Verfolg meiner früheren Versuche [1]) zur Darstellung von homologen Oxyanthrachinonen habe ich die Homologen des Anthragallols darzustellen gesucht, indem ich an Stelle der bei der Synthese des Anthragallols [2]) verwendeten Benzoësäure die 3 Toluylsäuren mit Gallussäure condensirte. Der Theorie nach können dabei ausser der stets sich bildenden Rufigallussäure folgende Verbindungen entstehen:

o- und *p*-Toluylsäure können in Verbindung mit Gallussäure nur je einen Körper liefern:

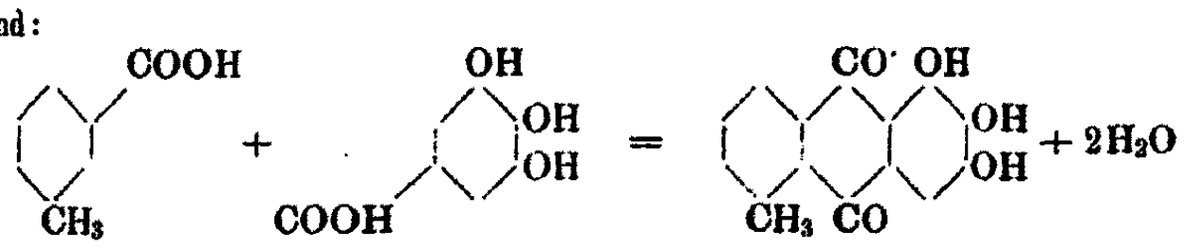




m-Toluylsäure dagegen kann 2 Isomere geben:

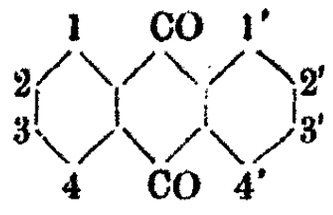


und:



Diese Erwartungen wurden durch den Versuch vollständig bestätigt.

Die entstehenden Verbindungen nenne ich Methylanthragallole. Zur näheren Angabe der Stellung des Methyls lege ich das Anthrachinonschema

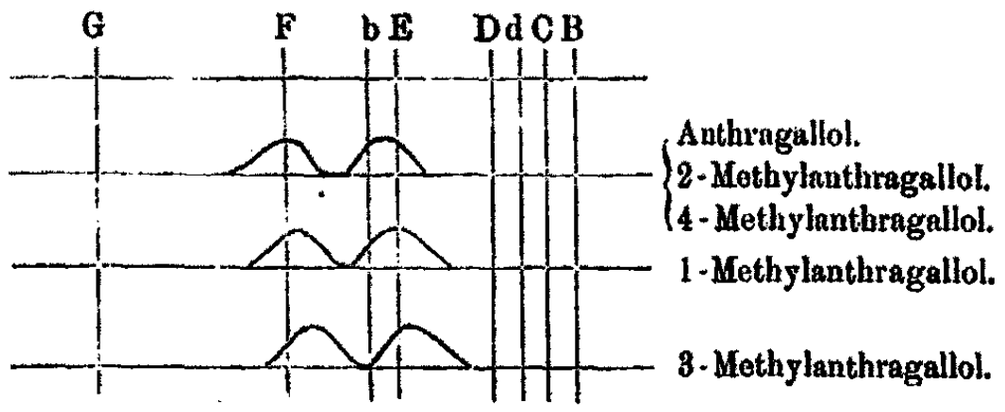


---

[1]) Diese Berichte XIX, 755.

[2]) Seuberlich, Diese Berichte X, 39.

zu Grunde. Die vier Methylanthragallole sind unter sich und dem Anthragallol im höchsten Grade ähnlich; sie sind sämmtlich in Alkohol leicht löslich, und dadurch leicht von der Rufigallussäure trennbar. In concentrirtem Alkali lösen sie sich mit grüner, in verdünntem mit violetter und in heissem Ammoniak mit schön blauer Farbe. In concentrirter Schwefelsäure sind sie sämmtlich mit rother Farbe löslich; setzt man diesen Lösungen eine Spur Salpetersäure zu, so färben sie sich sämmtlich grün, um sich bei weiterem Zusatze zu entfärben. Die rothen Lösungen des Anthragallols und der Methylanthragallole in concentrirter Schwefelsäure zeigen fast dieselben, gegen einander nur wenig verschobenen Absorptionsstreifen.



Die Methylanthragallole färben Beizen in denselben Tönen an, wie Anthragallol.

Dass die neuen Verbindungen nicht, wie bei der grossen Aehnlichkeit vermuthet werden könnte, Anthragallol, sondern Methylanthragallole sind, zeigen die Analysenresultate derselben, sowie ihrer Acetylverbindungen, die mit dem Methylanthragallol übereinstimmen, und genügend weit von dem Anthragallol abliegen, um eine Verwechselung möglich zu machen. Im Folgenden sind die betreffenden Zahlen zusammengestellt:

	Berechnet für			
	Anthragallol	Methylanthragallol	Acetylanthragallol	Acetylmethylanthragallol
C	65.63	66.67	62.82	63.64 pCt.
H	3.13	3.71	3.66	4.04 »

1-Methylanthragallol, $C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H(OH)_3$,

erhält man durch 12—15stündiges Erhitzen von 3 Theilen *o*-Toluylsäure und 2 Theilen Gallussäure bis auf schliesslich 130—135°. Die Ausbeute schwankt sehr je nach der Dauer und Schnelligkeit des Erhitzens und beträgt im günstigsten Falle 30 pCt. der theoretischen Ausbeute. Aus Alkohol erhält man das Methylanthragallol in rein

goldgelben Flocken, die unter dem Mikroskop als Conglomerate von Nadeln sich erkennen lassen.

	Gefunden	Berechnet
C	66.73	66.67 pCt.
H	3.93	3.71 »

Es sublimirt ohne wesentliche Verkohlung in orangerothen, langen Nadeln und schmilzt bei 297—298° unter Zersetzung (den Schmelzpunkt des Anthragallols fand ich bei 310°). Es löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol. In heissem Wasser ist es nicht unerheblich mit weinrother Farbe löslich; Aether extrahirt es aus dieser Lösung mit gelber Farbe, während Säuren es in eigelben Flocken daraus fällen. Es ist unlöslich in Barytwasser und giebt mit den verschiedenen Metallsalzen wenig charakteristische, braune Niederschläge.

Triacetyl-1-methylanthragallol,

$$C_6H_3(CH_3)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H(C_2H_3O_2)_3,$$

erhält man beim Acetyliren des Farbstoffes und Umkrystallisiren aus Eisessig in hell schwefelgelben, gestreckten, mikroskopischen Täfelchen vom Schmelzpunkte 208—210°.

	Gefunden	Berechnet
C	63.32	63.64 pCt.
H	4.16	4.04 »

Es löst sich leicht in Chloroform, Aceton, heissem Alkohol, Eisessig und Benzol.

Destillirt man den Farbstoff über Zinkstaub, so liefert er einen Kohlenwasserstoff, der in weissen Blättchen mit blauer Fluorescenz sublimirt, in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich ist und bei 197° schmilzt. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert er ein bei 278—279° schmelzendes, durchaus dem Anthrachinon gleichendes Chinon. Eine Anthrachinoncarbonsäure, die ich zu erhalten hoffte, konnte ich nicht auffinden.

3-Methylanthragallol

entsteht in der gleichen Weise wie die vorige Verbindung aus *p*-Toluylsäure und Gallussäure.

	Gefunden	Berechnet
C	66.19	66.67 pCt.
H	3.63	3.71 »

Es schmilzt bei circa 275°, färbt sich aber schon weit unter 200° dunkler. Es sublimirt in orangerothen, baumförmig verwachsenen Nädelchen. Im Uebrigen gleichen seine Eigenschaften völlig denen des vorhin beschriebenen Isomeren.

Triacetyl-3-methylanthragallol

bildet sich in der gewöhnlichen Weise beim Acetyliren der vorstehenden Verbindung. Aus Eisessig erhält man es in kleinen, hübsch ausgebildeten, gelben Prismen von lebhaftem Goldglanz.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	63.34	63.40	63.64 pCt.
H	3.93	4.42	4.04 »

Es schmilzt bei 203—208° unter Zersetzung.

2-Methylanthragallol und 4-Methylanthragallol.

Die beiden Verbindungen erhält man gleichzeitig aus *m*-Toluylsäure und Gallussäure als ein ziegelrothes Aggregat von mikroskopischen Nadeln. Die Trennung der beiden Isomeren ist äusserst schwierig und gelingt am besten so, dass man das Gemenge acetylirt und die Acetylverbindungen einer sehr oft wiederholten fractionirten Krystallisation aus mit Eisessig angesäuertem Alkohol unterwirft, oder sie mit kaltem Aceton auf dem Filter bis auf einen kleinen Rückstand auswäscht und diese Operation sehr oft wiederholt. Man erhält so zwei Theile, die beim weiteren Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern. Durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich die getrennten Farbstoffe, jedoch in zu geringer Menge, um sie analysiren zu können. Für die Analyse musste daher auf die Trennung verzichtet werden. Die Analyse des Gemenges ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	65.99	66.58	66.67 pCt.
H	3.38	4.03	3.71 »

Die Analyse der nicht getrennten Acetate lieferte:

	Gefunden	Berechnet
C	63.37	63.64 pCt.
H	3.99	4.04 »

Das eine dieser beiden Methylanthragallole zeigt schwachen Goldglanz und schmilzt bei 312—313°, sein Acetylderivat krystallisirt in Nadeln, die bei 188—190° schmelzen. Das andere schmilzt bei 235—240° und seine in gut ausgebildeten, kleinen Prismen krystallisirende Acetylverbindung bei 217—218°.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

487. E. Noah: Ueber zwei neue Tetraoxyanthrachinone.

(Eingegangen am 2. August.)

Liebermann und v. Kostanecki [1]) haben gezeigt, dass zur Bildung von Oxyanthrachinonen stets solche Oxybenzoësäuren erforderlich sind, bei denen ein Hydroxyl zur Carboxylgruppe in der Meta-Stellung sich befindet, zugleich aber hervorgehoben, dass sich diese Regel nur auf das eine der beiden zur Condensation erforderlichen Oxybenzoësäure-Moleküle bezieht, während das andere wie aus der Bildung des Anthragallols v. Seuberlich [2]), den Condensationen von Liebermann und v. Kostanecki [3]) und aus meiner Synthese des Xanthopurpurins [4]) hervorgeht, auch anderweitig, z. B. durch Benzoësäure, ersetzt werden kann. Im Anschluss an meine frühere Abhandlung habe ich jetzt einige Versuche in der Richtung unternommen, festzustellen, durch welche anderen Oxybenzoësäuren das eine der Moleküle wohl ersetzbar sei. Da die zu den Metaoxybenzoësäuren gehörige Gallussäure die Condensation zum Anthrachinonderivat am besten zeigt, so wurde diese in den folgenden Versuchen stets als das eine der Oxybenzoësäure-Moleküle angewendet, während für das zweite nacheinander die drei Oxybenzoësäuren, sowie β-Resorcylsäure, ($CO_2H:OH:OH = 1:2:4$) zu verwenden gesucht wurden. Selbstverständlich bildet sich in allen Fällen nebenbei aus zwei Molekülen Gallussäure Rufigallussäure und ferner bei der Condensation mit Metaoxybenzoësäuren aus zwei Molekülen derselben drei isomere Dioxyanthrachinone, von denen später getrennt werden muss. Von diesen Säuren, von denen übrigens Klobukowsky [5]) die Salicylsäure bereits ohne Erfolg versucht hat, gab lediglich die Metaoxybenzoësäure ein positives Resultat, d. h. sie liess sich vermittelst concentrirter Schwefelsäure mit Gallussäure zu Tetraoxyanthrachinon paaren.

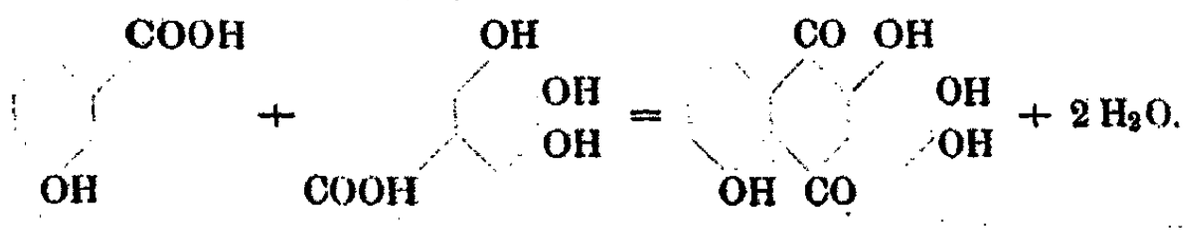
Hieraus scheint zu folgen, dass auch das zweite Molekül Oxybenzoësäure das Hydroxyl in der Meta-Stellung zur Carboxylgruppe haben muss.

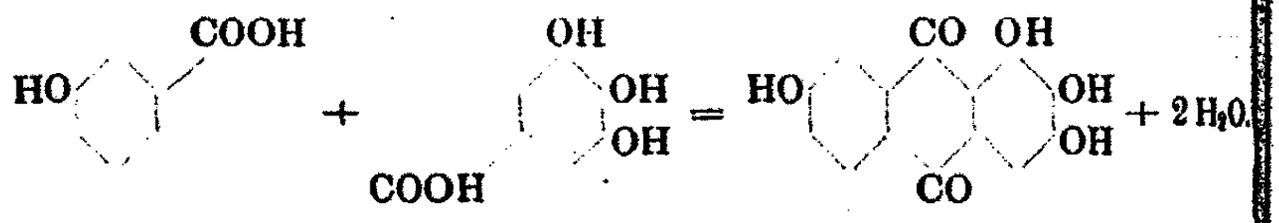
Die entstandenen Tetraoxyanthrachinone, die im Folgenden näher beschrieben sind, bezeichne ich, da sie sich der Stellung ihrer Hydroxyle nach vom Anthragallol ableiten lassen, als Monooxyanthragallole.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2142.
[2]) Diese Berichte X, 39.
[3]) Diese Berichte XIX, 329.
[4]) Diese Berichte XIX, 332.
[5]) Diese Berichte X, 880.

Der Theorie zufolge war die Bildung zweier isomerer Oxyanthragallole aus der Condensation von Metaoxybenzoësäure und Gallussäure möglich:





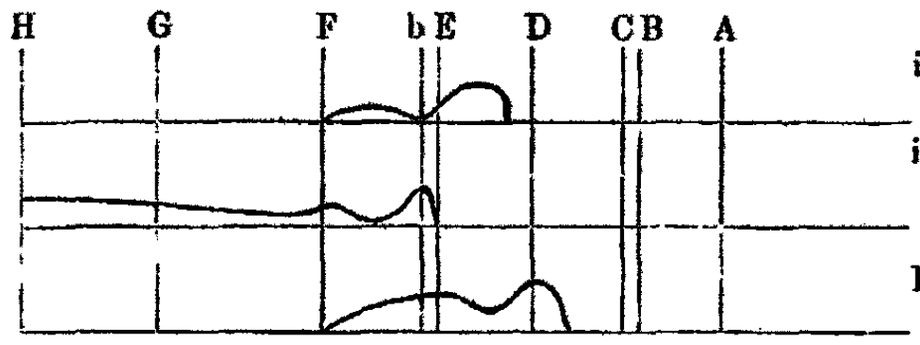
In der That ergab der Versuch die gleichzeitige Bildung beider Isomeren.

Die beste Ausbeute an Tetraoxyanthrachinon erhält man, wenn man gleiche Moleküle Metaoxybenzoësäure und Gallussäure mit dem zehnfachen Gewicht Schwefelsäure zwanzig Stunden langsam erhitzt und die Temperatur nicht über 150° steigen lässt; man erreicht dadurch, dass noch keine Dioxyanthrachinone gebildet werden, da sich die Metaoxybenzoësäure erst bei 170° zu condensiren beginnt. Auf diese Weise entsteht in überwiegender Menge Rufigallussäure und die beiden Tetraoxyanthrachinone.

Zur Trennung der drei Körper extrahirt man am besten zuerst das Gemisch mit Alkohol, wobei harzige Verunreinigungen und der grösste Theil der Rufigallussäure zurückbleiben. Die alkoholische Lösung wird nun zur Trockne verdampft und der hierbei erhaltene feste Rückstand — die beiden Tetraoxyanthrachinone — mit siedendem Benzol extrahirt. In Lösung geht nur das eine der beiden Tetraoxyanthrachinone, das beim langsamen Verdunsten des Benzols in langen, feinen, rothen Nadeln krystallisirt. Man muss bis zur vollständigen Erschöpfung der Masse mit Benzol extrahiren, wobei man zweckmässig alle 3—4 Stunden die Masse trocknet, pulverisirt und von neuem beginnt.

Der hierbei bleibende Rückstand enthält das zweite Tetraoxyanthrachinon. Um dasselbe, welches in Alkohol sehr leicht löslich ist, zu reinigen, hat man nur nöthig, den erwähnten Rückstand ein Mal mit wenig wasserhaltigem Alkohol auszukochen, wobei alle Rufigallussäure ungelöst zurückbleibt.

Die Reinheit der beiden Tetraoxyanthrachinone erkennt man am besten an den Spectren ihrer Lösungen in concentrirter Schwefelsäure.



in Benzol lösliches Oxyanthragallol.

in Benzol unlösliches Oxyanthragallol.

Rufigallussäure.

In Benzol lösliches Oxyanthragallol, $C_{14}H_4(OH)_4O_2$, ist in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus demselben in gelben, kleinen, goldglänzenden, aus Benzol in langen, feinen, rothen, glasglänzenden Nadeln. Es sublimirt ziemlich schwer unter theilweiser Verkohlung in schönen, orangegelben Nadeln. In Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll violetter, in Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe. In Barytwasser ist es unlöslich. Es löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Xylol, Chloroform und Aether, fast gar nicht in heissem Wasser. Es schmilzt noch nicht bei 350°.

Es färbt gebeizte Zeuge ähnlich wie Rufigallussäure oder Anthragallol, nur erhält man ein schöneres Braun und Grau.

Die Substanz ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_6$
C	61.66	61.75 pCt.
H	3.13	2.94 »

Tetracetyloxyanthragallol, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, durch Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron gewonnen und durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt, krystallisirt in gelben, mikroskopischen Nadeln, die zwischen 207° und 209° unter Zersetzung schmelzen. Sie lösen sich sehr leicht in Eisessig und unter theilweiser Zersetzung in Alkohol.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$
C	59.83	60.00 pCt.
H	3.80	3.60 »

In Benzol unlösliches Oxyanthragallol, $C_{14}H_8(OH)_4O_2$, ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus demselben in kleinen, rothen Nadeln. Es sublimirt nur sehr schwer, unter Verkohlung des grössten Theiles, in kleinen, strahlenförmig gruppirten, gelben Nadeln. In Schwefelsäure löst es sich mit bräunlich gelber, in Alkalilauge mit smaragdgrüner Farbe, in Barytwasser nicht. In Alkohol, Eisessig, Aceton ist es leicht, in Aether und Wasser schwer löslich. Unlöslich in Benzol, Xylol, Chloroform. Es schmilzt noch nicht bei 380°.

Gebeizte Zeuge färbt es ähnlich wie das erstere.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_8O_8$
C	61.52	61.75 pCt.
H	3.22	2.94 »

Tetraacetyloxyanthragallol, $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, bildet aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, citronengelbe, schiefe Tafeln und Prismen. Dieselben sind sehr leicht in Eisessig, Alkohol und Chloroform löslich, sie schmelzen bei 189°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_4(C_2H_3O)_4O_6$
C	59.56	60.00 pCt.
H	3.67	3.60 »

Bei den Tetraoxyanthrachinonen liegt jetzt der interessante Fall vor, dass drei Isomere desselben gut bekannt sind, die sich in Folge der Stellung ihrer Hydroxyle in der Färberei gänzlich verschieden verhalten. Das Rufiopin mit der doppelten Alizarin-Stellung seiner Hydroxyle färbt wie Alizarin. Die Oxyanthragallole färben, weil zwei ihrer Hydroxyle Alizarin-Stellung besitzen, gleichfalls die Beizen an, aber in Folge der Anwesenheit eines dritten Hydroxyls in demselben Kern mit vom Alizarin ganz verschiedenen Farben, und alle unter sich, wie mit dem Anthragallol, dem Pentaoxyanthrachinon und der Rufigallussäure, welche letzteren gleichfalls Oxyanthragallole sind, gleich. Das Anthrachryson endlich, in dem die Hydroxyle keine Alizarin-Stellung einnehmen, färbt nicht.

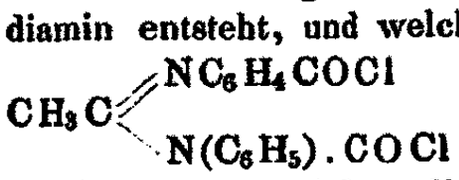
Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin.

---

488. Morris Loeb: Ueber Amidinderivate.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLII.]
(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich über einen Körper berichtet, welcher durch Einwirkung überschüssigen Phosgens auf das Aethenyldiphenyldiamin entsteht, und welchem ich, auf Analysen gestützt, die Formel



zuschrieb.

Ich habe seitdem diese Annahme durch Darstellung eines entsprechenden Esters bestätigen können; zur Bildung anderer Derivate

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2427.

war bei der Beständigkeit jenes Körpers leider nicht zu gelangen. Schon bei der Darstellung und Reinigung des Chlorides ist es geboten, eine Temperatur von 60° nicht zu übersteigen, wenn man eine Ausbeute, die bei niedriger Temperatur 60 pCt. betragen kann, nicht erheblich verringern will.

Von kochendem Wasser wird das Chlorid nicht angegriffen, von Säuren und Alkalien dagegen in das Amidin zurückverwandelt; mit siedendem Alkohol liefert es Carbanilid, Essigester und Chloräthyl.

$$C_{16}H_{12}N_2Cl_2O_2 + 3C_2H_5OH = CO(NHC_6H_5)_2 + CH_3COOC_2H_5 + 2C_2H_5Cl + CO_2.$$

Bei der Darstellung eines Esters muss jede Erwärmung vermieden werden. Natrium [2 Atome] wurde in Aethylalkohol gelöst, und nach dem Erkalten die alkoholische Lösung des Chlorides [1 Molekül] allmählich unter Abkühlung hinzugesetzt. Von dem sich sofort abscheidenden Kochsalz abfiltrirt und über Schwefelsäure in luftleerem Raume verdunstet, hinterliess die Flüssigkeit eine chlorfreie Substanz, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Aether harte, glänzende, rhombische Krystalle bildet, die bei 90.5° schmelzen. In alkoholischer Lösung ist sie auch in der Kälte wenig beständig. Sie besitzt die Formel

$$C_2H_5O.CO.\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{N}\cdots\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=N.C_6H_4COOC_2H_5$$

$C_{20}H_{22}N_2O$ verlangt		Gefunden I.	II.	III.	
C	67.79	67.74	—	—	pCt.
H	6.21	6.84	—	—	»
N	7.91	—	8.51	8.60	»

Derselbe, oder ein ähnlicher Körper stand bei der Behandlung des Amidins mit Chlorkohlensäureäthylester zu erwarten. Eine Einwirkung findet jedoch erst bei 60° statt; nach Verdunsten der vom salzsauren Amidin befreiten Flüssigkeit verbleibt eine halbfeste Masse, welche an Aether kleine Mengen eines nicht krystallisirenden Oeles abgiebt, und im Uebrigen aus Carbanilid besteht.

Sowohl das Chlorid als der Ester werden durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in das Amidin zurückgeführt. Alkoholisches Ammoniak wirkt wie reiner Alkohol. Wird das Chlorid in Benzol gelöst, und trockenes Ammoniakgas hindurch geleitet, so scheidet sich die theoretische Menge reinen Salmiaks aus. Die Lösung enthält Aethenyldiphenyldiamin. Die Umsetzung muss also folgendermaassen verlaufen sein:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2Cl_2 + 4NH_3 = C_{14}H_{14}N_2 + 2NH_4Cl + 2HNCO.$$

Analog entstehen mit heissem Anilin das Amidin, salzsaures Anilin und Carbanilid. Da sich nun eine Amidoverbindung aus dem

Chlorcarbonylderivat des Amidins nicht darstellen liess, bemühte ich mich eine directe Anlagerung von Cyansäure resp. Rhodanwasserstoff an das Amidin, welche zu ähnlichen Körpern geführt hätte, zu bewerkstelligen. Auch diese Versuche schlugen fehl, da das Cyanat des Amidins schon in kalter, wässeriger Lösung Kohlensäure und Ammoniak abspaltet; das Rhodanat, welches ein Harz darstellt, ist zwar beständiger, lagert sich jedoch nicht in den Thioharnstoff um, sondern verwandelt sich oberhalb 100° in ein übelriechendes Oel.

Aethenylimidobenzanilid. Wird das oft erwähnte Chlorid über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so tritt bei 150° eine reichliche Entwickelung von Phosgen ein. Es schien nicht unwahrscheinlich, dass sich unter den Umständen der Körper $CH_3C\begin{matrix}\diagup\!\!=\!\!\diagdown NC_6H_4\\ \diagdown\!\!\diagup NC_6H_5\end{matrix}CO$ bilden würde.

Allein das stete Abspalten von Phenylcyanat verhinderte mich denselben hierbei zu isoliren. Es ist mir aber gelungen, ihn auf andere Weise darzustellen. Er entsteht nämlich, wenn Phosgen in Benzol gelöst, auf einen Ueberschuss von Aethenyldiphenyldiamin bei 80° einwirkt, oder wenn es als Gas durch eine siedende Chloroformlösung des letzteren geleitet wird. Er ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löslich, und krystallisirt besonders aus letztgenanntem Lösungsmittel in grossen, glänzenden Tafeln vom Schmelzpunkt 118°.

Die Formel $C_{15}H_{12}N_2O$ wird durch die Analyse bestätigt.

	Verlangt	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	76.27	77.33	76.61	—	—	pCt.
H	5.08	5.62	5.60	—	—	»
N	11.85	—	—	11.73	12.07	»

Diese Substanz ist identisch mit derjenigen, welche ich früher [1]) erwähnt und damals als bei 115°.5 schmelzend angeführt habe. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt bräunt sich das Aethenylimidobenzanilid bald, und entwickelt etwas Isonitril. Mit verdünnter Salzsäure gekocht spaltet es sich vollkommen, wobei Anilin und Phenylcyanat auftreten:

$$C_{15}H_{12}N_2O + 2H_2O = C_6H_5NH_2 + C_6H_5NCO + C_2H_4O_2.$$

Versuche über die Einwirkung von Phosgen auf Benzenyldiphenyldiamin führten zu keinem Ziele, da die Reactionsproducte allzu geringe Krystallisationsfähigkeit zeigten; die schwierige Darstellung und geringe Haltbarkeit der meisten in der Literatur verzeichneten

[1]) Diese Berichte XVIII, 2428.

Amidine hielten mich davon ab, die nicht besonders ergiebige Untersuchung auf solche auszudehnen. Dagegen habe ich aus dem Cyan-

anilin Hofmann's [1]) $\begin{matrix} C_6H_5NHC:NH \\ \vdots \\ C_6H_5NHC:NH \end{matrix}$, welches sich als Diphenyloxal-

amidin auffassen lässt, durch Einwirkung von Carbonylchlorid einen krystallinischen Körper erhalten, auf welchen ich später zurückzukommen hoffe.

Ich möchte hier noch über einen Versuch berichten, Cyan an Aethenyldiphenyldiamin anzulagern. Eine gesättigte ätherische Lösung von Aethenyldiphenyldiamin, mit 2—3 Tropfen Wasser versetzt, färbt sich beim Durchleiten von Cyangas allmählich dunkel. Unterbricht man das Einleiten, sobald die Flüssigkeit weinroth geworden, und lässt sie ungefähr 16 Stunden stehen, so ist sie noch bedeutend nachgedunkelt und der Geruch des Cyans demjenigen der Blausäure gewichen. Zuweilen haben sich auch schwarze Krusten an den Wänden des Gefässes abgesetzt. Von diesen wird abfiltrirt, der Aether bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet und der klebrige, braune Rückstand mit kaltem, verdünnten Alkohol vom färbenden Harze befreit. Das verbleibende, weisse, krystallinische Pulver, welches zwischen Filtrirpapier möglichst abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird, löst sich sehr schwer in kaltem Aether und Benzol. Es lässt sich nicht umkrystallisiren, da es beim Erhitzen in Lösungsmitteln rasch verharzt; mit Alkohol benetzt, zersetzt es sich sogar schon an der Luft. In reinem Zustande schmilzt es unter Zersetzung bei 165°, wird jedoch schon gegen 120° violett und dann braun.

Die Analyse ergiebt Zahlen, welche sich auf einen Körper $C_{16}H_{16}N_4O$ beziehen lassen.

	Verlangt	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	68.57	68.24	—	—	68.52	68.6	pCt.
H	5.71	5.24	—	—	5.84	6.21	»
N	20.00	—	19.55	20.32	—	—	»

Diese Formel lässt sich am einfachsten nach dem Vorbild von Griess, Cyancarbimidoamidobenzoësäure [2]) und von Bladin's Cyanphenylhydrazinderivaten [3]) in folgender Weise deuten:

$$\begin{matrix} CH_3.C.N..C.CN \\ \| \quad \vdots \quad \| \\ C_6H_5.N\ C_6H_5\ NH \end{matrix} + H_2O.$$

Ich gedenke den Körper weiter zu untersuchen.

---

[1]) Hofmann, Ann. LXVI, 129; LXXIII, 182.
[2]) Diese Berichte XI, 1985.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1544.

Zum Schlusse mag hier noch ein Versuch Erwähnung finden, welchen ich im Laufe der Arbeit über Phosgen mit Urethan angestellt. Urethan [7 Theile] und Phosgen [1 Theil] in Benzol gelöst, wurden im Rohr auf 75° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren entwich viel Salzsäure und das Benzol enthielt eine chlorfreie Substanz, welche beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder Chloroform langsam den Schmelzpunkt 194° erreichte. Analysen und Umwandlung in Biuret bewiesen, dass Allophansäureäthylester vorlag; selbiger kann entweder nach der Gleichung

$$2\,NH_2COOC_2H_5 = NH_2CONHCOOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

entstanden sein, oder es hat sich intermediär Carbonyldiurethan $CO(NHCOOC_2H_5)_2$ gebildet, welches beim Umkrystallisiren zerfallen ist. Aehnliche Versuche über die Einwirkung des Phosgens auf Alanin führten zu keinem Resultate.

---

489. A. Wohl: Derivate des Thioformaldehyds.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLIII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Aus einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Formaldehydlösung erhielt A. W. Hofmann[1]) durch Kochen mit Salzsäure den Thioparaformaldehyd $C_3H_6S_3$ (Schmp. 216°), der schon früher von Girard[2]) aus Schwefelkohlenstoff mittelst Zink und Salzsäure dargestellt worden war, und der auch aus Methylenjodid[3]) und Natriumsulfid und ferner aus Thiocyansäure[4]) und nascirendem Wasserstoff entsteht. Dann hat Renard[5]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine rohe Formaldehydlösung, die durch Elektrolyse von angesäuertem Glycerin gewonnen war, einen amorphen, wachsartigen Körper (Schmp. 82°) erhalten, für den er die Formel $(C_3H_6S_2O)_2 + H_2O$ giebt.

Im Anschlusse an das Studium der Reaction zwischen Schwefelwasserstoff und Hexamethylenamin, über das ich im Folgenden berichte,

---

[1]) Diese Berichte II, 152.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 100, 306.
[3]) Husemann, Ann. Chem. Pharm. 126, 294.
[4]) Hofmann, Zeitschr. für Chem. (2) 4, 689.
[5]) Ann. Chem. Pharm. [5] 17, 307.

habe ich auch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Formaldehyd wieder in den Kreis der Untersuchung gezogen und theile des Semesterschlusses halber schon jetzt die bisher erlangten Resultate mit.

Thiometaformaldehyd, $(CH_2S)_n$. Erwärmt man eine wässrige oder alkoholische, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Hexamethylenaminlösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich allmählich eine weisse, amorphe Substanz aus, während viel unverändertes Hexamethylenamin in Lösung bleibt; doch gelingt es, die gesammte Menge der Base in die neue Verbindung überzuführen, wenn man in die siedende, mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit längere Zeit (etwa 10 Stunden) Schwefelwasserstoff einleitet, bis der Niederschlag nicht mehr zunimmt. Durch Waschen mit Wasser und Salzsäure und durch Auskochen mit Eisessig und Alkohol von stickstoffhaltigen und stickstofffreien Beimengungen befreit, stellt die Substanz ein zartes, weisses Pulver dar, welches eigenthümlich riecht, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, bei 175—176° schmilzt und, höher erhitzt, zersetzt wird. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet:

	Gefunden	Berechnet für $(CH_2S)_n$
C	26.49	26.09 pCt.
H	4.85	4.35 »
S	68.68[1])	69.57 »

Die Molekulargrösse der Verbindung hat sich nicht feststellen lassen, da sie weder unzersetzt flüchtig ist, noch mit Platin- oder Quecksilberchlorid Doppelsalze bildet; es muss also dahingestellt bleiben, ob sie mit dem bekannten Trithioformaldehyd isomer oder polymer ist. Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird die Verbindung unter theilweiser Oxydation (Geruch nach Schwefligsäure) gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser grösstentheils unverändert wieder aus.

Es wurde der Versuch angestellt, aus der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Hexamethylenaminlösung das Thialdin der Methylenreihe zu gewinnen. Beim Verdunsten der Lösung in vacuo hinterblieb in der Hauptmenge unzersetztes Hexamethylenamin, durchsetzt von weissen Krystallen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren sind und eine schwefelhaltige Base darstellen, deren Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisiren aus Eisessig von 120° bis gegen 160° hob; zur Unter-

---

[1]) Zur Schwefelbestimmung wurde die Substanz im Einschlussrohre mit rauchender Salpetersäure 4 Stunden auf 250° erhitzt, dann wurde die Flüssigkeit in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand mit überschüssigem Natriumcarbonat und etwas Kaliumchlorat versetzt, zur Trockene eingedampft, geglüht und in der Schmelze die Schwefelsäure wie üblich gefällt. Schwefelbestimmungen nach Carius gaben selbst nach längerer Digestionsdauer zu niedrige Zahlen.

suchung reichte indess die geringe Menge nicht aus. Ebenso wenig liess sich das Thioformaldin erhalten, als man eine verdünnte, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Formaldehydlösung mit Ammoniak versetzte und stehen liess.

Bessere Resultate werden bei Anwendung von Methylamin statt des Ammoniaks erzielt.

Methylthioformaldin, $(CH_2)_3S_2NCH_3$. 50 ccm einer etwa 20procentigen Formaldehydlösung werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, dann mit 200 ccm Wasser versetzt, filtrirt und unter Umrühren schnell mit 20 ccm einer 30procentigen Methylaminlösung vermischt. Die Lösung bleibt einige Augenblicke klar, dann trübt sie sich milchig und setzt im Verlauf von etwa 24 Stunden farblose Krystalle ab. Man leitet nunmehr von Neuem Schwefelwasserstoff ein bis zum Verschwinden der Trübung, wobei sich die Hauptmenge der neuen Verbindung ausscheidet. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, durch Lösen in Aether von Verunreinigungen befreit und krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in Nadeln aus, welche einen unangenehmen, lang anhaftenden Geruch besitzen und über Schwefelsäure getrocknet bei 65° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_9S_2N$
C	35.26	35.55 pCt.
H	6.79	6.67 »
N	10.50	10.37 »
S	47.16	47.41 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol und Eisessig, sehr leicht löslich in Aether und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie siedet gegen 185° und geht dabei zum grössten Theil in eine bei 130—140° schmelzende Substanz über. Aus der alkoholischen Lösung fällen Silbernitrat eine gelbe, Quecksilberchlorid eine weisse, amorphe Verbindung und concentrirte Salzsäure (aus der alkoholisch-ätherischen Lösung) ein salzsaures Salz in weissen Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind und bei 188° unter Zersetzung schmelzen; die wässrige Lösung reagirt sauer und bildet mit Platinchlorid einen gelben, sich sehr bald zersetzenden Niederschlag.

	Gefunden	Ber. für $(CH_2)_3S_2NCH_3HCl$
Cl	20.55	20.70 pCt.

Das Methylthioformaldin ist eine tertiäre Base, denn es vereinigt sich mit einem Molekül Methyljodid zu

Dimethylthioformaldiniumjodid. 1 Molekül Methylthioformaldin wird in Aether gelöst und mit etwas mehr als 1 Molekül Methyljodid versetzt. Nach 2 — 3 Tagen ist die Flüssigkeit zu einem Brei

feiner, glänzender Nadeln erstarrt, die nach dem Auswaschen mit Aether rein sind. Die bei 100° getrocknete Verbindung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(CH_2)_3S_2N(CH_3)_2J$
J	45.73	45.85 pCt.

Die Substanz schmilzt zwischen 161—163° zu einer rothen Flüssigkeit, ist nicht in Aether, schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich; die wässrige Lösung reagirt neutral und wird beim Kochen nicht zersetzt.

Mit Silberchlorid geht das Jodid in das Chlorhydrat über, welches auch neutral reagirt und beim Verdunsten der wässrigen Lösung in langen Nadeln krystallisirt. Silbernitrat erzeugt in der Lösung desselben eine gelbe, Quecksilberchlorid eine weisse, amorphe Fällung, und Platinchlorid giebt ein sehr beständiges, hellgelbes, krystallinisches Doppelsalz, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist und sich bei 100° ohne Zersetzung trocknen lässt.

	Gefunden	Ber. für $[(CH_2)_3S_2N(CH_3)_2]_2PtCl_6$
Pt	27.91	27.44 pCt.

Das Dimethylthioformaldiniumjodid wird von kalter Kalilauge nicht angegriffen, von heisser Lauge aufgelöst, krystallisirt aber beim Erkalten unverändert wieder aus und wird erst bei längerem Kochen langsam zersetzt.

In wässriger Lösung mit Silberoxyd gekocht giebt das Jodid eine stark alkalisch reagirende Ammoniumbase; dieselbe liess sich nicht isoliren, denn beim Eindampfen der filtrirten Lösung hinterblieb ein Oel, das nicht mehr alkalisch reagirte und in Salzsäure gelöst mit Platinchlorid keine Fällung mehr gab.

Die Einwirkung des Ammoniaks und der Amine auf den hypothetischen Thioformaldehyd, wie er auf Grund der Bildung von Methylthioformaldin in einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Formaldehydlösung als vorhanden angenommen werden muss, giebt je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen verschiedene Resultate. In sehr concentrirten Lösungen oder in der Wärme bilden sich fast ausschliesslich polymere Sulfaldehyde. Bei mittlerer Concentration oder bei einem Ueberschuss von Formaldehyd oder Schwefelwasserstoff entstehen basische, stickstoff- und schwefelhaltige, leicht bewegliche, mit Wasserdämpfen flüchtige Oele, die nicht zum Erstarren gebracht werden konnten. Es ist deshalb nothwendig, bei der Darstellung des Methylthioformaldins die angegebenen Verhältnisse genau innezuhalten. Auch die Einwirkung von Aethylamin und Anilin auf den hypothetischen Thioformaldehyd wurde untersucht; es ist aber nicht gelungen, die Bedingungen für die Bildung krystallisirter Thioformaldine aufzufinden.

490. Carl Reimarus: Ueber die Einwirkung von Jodalkylen auf Dibenzylthioharnstoff.

(Eingegangen am 3. August.)

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCLIV.]

Wie Will [1]) gezeigt hat, bilden sich durch Anlagerung von Jodalkylen an Diphenyl- und Dibenzylthioharnstoff [2]) die jodwasserstoffsauren Salze von Basen, in welchen die Alkylgruppe mit dem Schwefelatom in Verbindung steht; so liefert z. B. Methyljodid und Ditolylthioharnstoff das jodwasserstoffsaure Salz einer Base von folgender Formel: $CH_3S.C(NC_7H_7)(NHC_7H_7)$, Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl.

Es schien von Interesse, festzustellen, ob die Einwirkung der Jodalkyle auf den isomeren Dibenzylthioharnstoff eine analoge sei. Auf Anregung des Hrn. Professor Hofmann unternahm ich diese Untersuchung und bin dabei bis jetzt zu den nachfolgenden Resultaten gekommen:

Einwirkung von Methyljodid auf Dibenzylthioharnstoff. Jodmethyl und Dibenzylthioharnstoff wurden im Einschlussrohr 2—3 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsproduct, eine zähflüssige Masse, war in viel heissem Wasser bis auf geringen harzigen Rückstand löslich. Durch kohlensaures Natron wurde aus dieser Lösung eine Base als Oel abgeschieden, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Die Analyse des schwefelsauren Salzes der Base lässt erkennen, dass Benzylimidobenzylcarbaminthiomethyl, $CH_3S.C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, vorliegt.

Das schwefelsaure Salz, $C_{16}H_{18}N_2S.H_2SO_4$, krystallisirt in glänzenden Nadeln, ist in Wasser und Alkohol leicht, in angesäuertem Wasser und in Aether schwer löslich und hat den Schmelzpunkt 145°.

	Theorie	Versuch I.	II.	III.	
C	52.17	52.51	—	—	pCt.
H	5.14	5.53	—	—	»
N	7.61	—	7.37	—	»
S	17.39	—	—	17.76	»

Das salzsaure Salz, aus wässeriger Lösung durch concentrirte Salzsäure gefällt, krystallisirt in grossen, rhombischen, vierseitigen Tafeln, schmilzt bei 125° und ist leicht löslich in Wasser.

Das Platinsalz, $(C_{16}H_{18}N_2S)_2H_2PtCl_6$, krystallisirt aus viel Wasser oder Alkohol in vierseitigen, zugespitzten Prismen.

---

[1]) Will, Diese Berichte XIV, 1485; XV, 338.

[2]) Will und Bielscholsky, Diese Berichte XV, 1309.

Platinbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes:

	Theorie	Versuch I.	Versuch II.
Pt	20.48	20.44	20.5 pCt.

Das jodwasserstoffsaure Salz, ($C_{16}H_{18}N_2S.HJ$), krystallisirt in prachtvollen abgestumpften Octaëdern, wenn man den Harnstoff mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen lässt. Aus Alkohol umkrystallisirt, zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt 99° und sind leicht in warmem Alkohol, schwer in heissem Wasser löslich.

Die Jodbestimmung des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gab folgendes Resultat:

	Theorie	Versuch
J	31.91	31.94 pCt.

Einwirkung von Aethyljodid auf Dibenzylthioharnstoff. Aethyljodid wirkt dem Methyljodid analog unter Bildung von jodwasserstoffsaurem Benzylimidobenzylcarbaminthioäthyl, $C_2H_5S.C(NHC_7H_7)(NC_7H_7)$, welches in breiten, anscheinend monoklinen Prismen anschiesst, bei 93° schmilzt und leicht in Alkohol, schwer in Wasser, fast garnicht in Aether löslich ist. Die freie Base fällt auf Zusatz von Alkali als Oel aus. Zur Analyse wurde das Sulfat, $C_{17}H_{20}N_2S.H_2SO_4$, verwandt; es krystallisirt in grossen, vierseitigen, rhombischen Tafeln, ist leicht in Wasser und Alkohol und fast garnicht in Aether löslich.

	Theorie	Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	
C	53.41	51.14	52.02	52.15	—	—	pCt.
H	5.76	5.81	5.93	5.84	—	—	»
N	7.33	—	—	—	7.66	—	»
S	16.75	—	—	—	—	17.06	»

$(C_{17}H_{20}N_2S)_2H_2PtCl_6$ krystallisirt in feinen Nadeln:

	Theorie	Versuch
Pt	19.99	19.96 pCt.

Die Einwirkung von Propyljodid und Amyljodid auf Dibenzylthioharnstoff ergab die homologen Basen: Benzylimidobenzylcarbaminthiopropyl respective -thioamyl; beide wurden durch Schwefelbestimmungen ihrer Sulfate charakterisirt:

	Berechnet	Gefunden
Propylverbindung . . .	16.16	16.31 pCt. Schwefel.
Amylverbindung . . .	15.24	15.01 » »

491. H. Stolte: Ueber Phenylselensenföl und Diphenylselenharnstoff.

[Aus dem Berl. Univ.-Labor. I. No. DCLV.]

(Eingegangen am 14. August.)

E. Sell und G. Zierold[1]) haben durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das von ihnen aus Phenylsenföl dargestellte Isocyanphenylchlorid das Senföl wieder erhalten. Die genannten Forscher stellten auch den Versuch an, durch doppelte Umsetzung zwischen Selenwasserstoff und Isocyanphenylchlorid das Phenylselensenföl zu gewinnen, ohne jedoch das angestrebte Resultat zu erreichen; der Selenwasserstoff reagirte nicht dem Schwefelwasserstoff entsprechend.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann habe ich diese Versuche wieder aufgenommen.

Phenylselensenföl. Der Gedanke lag nahe zu versuchen, ob man nicht durch Anwendung von Natriumselenid statt des Selenwasserstoffs das Chlor des Isocyanphenylchlorides gegen Selen im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5NCCl_2 + Na_2Se = 2NaCl + C_6H_5NCSe$$

austauschen könne. Der Erfolg hat die Richtigkeit dieser Annahme ergeben.

Gepulvertes Natriumselenid, das durch Einleiten von Selenwasserstoff in Natronlauge und Eindampfen der Lösung erhalten worden war, wurde mit Isocyanphenylchlorid zusammengebracht. Es trat eine so energische Reaction und lebhafte Wärmeentwicklung ein, dass bei späteren Versuchen zur Mässigung der Einwirkung das Isocyanphenylchlorid zweckmässig mit Aether verdünnt wurde. Um alles Isocyanphenylchlorid sicher in das Senföl überzuführen, wurde das Natriumselenid im Ueberschuss angewandt, und die Mischung beider Substanzen unter mehrmaligem Umrühren einen Tag lang stehen gelassen. Dann filtrirte man die ätherische Lösung von dem überschüssigen Natriumselenid und dem durch die Reaction entstandenen Kochsalz ab, und verdunstete den Aether auf dem Wasserbade. Da bei dem Versuch, das zurückbleibende Oel durch Destillation zu reinigen, eine tiefgreifende Zersetzung eintrat, so wurde es mit Wasserdampf übergetrieben und dann *in vacuo* über Schwefelsäure mehrere Tage getrocknet.

Das Phenylselensenföl bildet eine schwach gelbroth gefärbte, ölige Flüssigkeit, welche sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löst; es ist schwerer als Wasser und besitzt im

[1]) Sell und Zierold, Diese Berichte VII, 1231.

Gegensatz zu vielen anderu Selenverbindungen einen nur schwachen Geruch.

Die Analyse des getrockneten Oeles lässt keinen Zweifel darüber, dass das Phenylselensenföl, wenn auch noch in nicht völlig reinem Zustande, vorlag.

Die Formel C_6H_5NCSe verlangt folgende Werthe:

	Theorie	Versuch		
C	46.15	46.74	—	—
H	2.75	4.73	—	—
N	7.69	—	7.49	—
Se	43.41	—	—	40.2

Einen Beweis für die richtige Interpretation der nicht genau stimmenden Analysenzahlen bildet die Thatsache, dass beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Oeles, wie nicht anders zu erwarten war, mit Leichtigkeit derselbe Monophenylselenharnstoff entsteht, welchen ich früher durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Phenylcyanamid erhalten habe[1]). Die Identität der beiden Substanzen wurde durch eine Bestimmung des Schmelzpunktes festgestellt.

Diphenylselenharnstoff. Aus dem Phenylselensenföl lässt sich der Diphenylselenharnstoff dadurch gewinnen, dass man zu einer Lösung des Selensenföles in Aether Anilin setzt:

$$C_6H_5NCSe + C_6H_5NH_2 = CSe(NH.C_6H_5)_2.$$

Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der abgesogen und mit Aether ausgewaschen wird. Die erhaltene weisse Substanz löst sich nur schwierig in Aether, leichter in Alkohol, aus dem sie umkrystallisirt werden kann. Durch den Sauerstoff der Luft wird sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, es zeigten aber die obersten Schichten der bei 100° getrockneten Substanz leichte Röthung. Die Krystalle schmelzen bei 186°, und zwar unter Zersetzung.

Die Analyse führte zu der Formel des Diphenylselenharnstoffes, ein weiterer Beleg dafür, dass die Deutung der oben angeführten, nicht gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch zeigenden Analyse auf das Phenylselensenföl zutreffend ist.

Die Formel $CSe(NH.C_6H_5)_2$ verlangt folgende Werthe:

	Theorie	Versuch		
C	56.73	56.53	—	—
H	4.36	4.75	—	—
N	10.18	—	10.18	—
Se	28.73	—	—	27.34

[1]) Stolte, Diese Berichte XIX, 1579.

Zur Bestimmung des Selens wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzt, dann die Salpetersäure durch Soda neutralisirt, durch Glühen der so erhaltenen Masse mit überschüssigem Soda alles Selen in Selensäure übergeführt und diese als Baryumselenat gefällt.

492. J. M. Gill: Ueber Citronensäurederivate des *p*-Toluidins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLVI.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die bemerkenswerthen Umbildungen, welche nach den neuerdings von Behrmann und Hofmann veröffentlichten Untersuchungen die Amide der Citronensäure unter dem Einflusse der Schwefelsäure erleiden, sind die Veranlassung gewesen, das Studium auch der substituirten Citronensäureamide wieder aufzunehmen. Als Vorbild für die im Folgenden beschriebenen Versuche hat die schöne Arbeit von Pebal über die Anilide der Citronensäure gedient.

Citro-*p*-toluidid, $C_6H_5O_4(NHC_7H_7)_3$. Eine Mischung von Citronensäure (1 Mol.) und *p*-Toluidin (3 Mol.) 10 Stunden auf 140—145° erhitzt, gab eine theilweis krystallinische Substanz, welche durch Auskochen mit Ammoniak und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde. Die Analyse zeigte, dass sich das tertiäre Toluidid der Citronensäure gebildet hatte.

	Theorie für $C_{27}H_{29}N_3O_4$	Versuch I.	Versuch II.	
C	70.59	70.77	—	pCt.
H	6.32	6.73	—	»
N	9.13	—	9.57	»

Citro-*p*-toluidid schmilzt bei 189°. Es ist nicht in Wasser und wenig in Alkohol löslich. Aus kochendem Alkohol krystallisirt es beim Erkalten in weissen, mikroskopischen, seideglänzenden Nadeln. Mit Salzsäure oder Ammoniak im Einschlussrohr auf 100° erhitzt, erleidet es keine merkliche Veränderung.

Citro-*p*-bitoluid, $C_6H_5O_4\begin{cases}NHC_7H_7\\ \\ NC_7H_7\end{cases}$, wird erhalten, wenn man Citronensäure (1 Mol.) und *p*-Toluidin (2 Mol.) 3 Stunden auf 160—170° erhitzt. Es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in

kleinen, gelben, wohlausgebildeten, körnigen Krystallen und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Theorie für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Versuch I.	Versuch II.	
C	68.19	67.76	—	pCt.
H	5.68	5.78	—	»
N	7.95	—	8.09	»

Das Citro-*p*-bitoluid schmilzt bei 205°; in Wasser unlöslich, löst es sich in Alkohol und Aether ziemlich leicht. Die alkoholische Lösung zeigt mit Lakmus keine Reaction. Mit einer berechneten Quantität Citronensäure auf 140—145° erhitzt, verwandelt es sich in Citro-*p*-toluidid. Durch Salzsäure bei 100° wird es nicht verändert, dagegen durch Ammoniak in ein Salz verwandelt, aus dessen wässeriger Lösung durch Salzsäure ein weisser Niederschlag von

Citro-*p*-bitoluidsäure, $C_6H_5O_4\begin{cases}=(HNC_7H_7)_2\\ OH\end{cases}$, ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Säure kleine, büschelförmige Nadeln dar, welche bei 161° schmelzen, und deren Analyse zu folgenden Resultaten führte:

	Theorie für $C_{20}H_{22}N_2O_5$	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	
C	64.86	65.05	—	—	pCt.
H	5.95	6.70	—	—	»
N	7.57	—	8.18	7.81	»

Sie ist in Alkohol und Aether nicht in Wasser löslich. Die alkoholische Lösung zeigt eine schwach saure Reaction; ihr Natriumsalz ist schwerlöslich.

Citro-*p*-monotoluidsäure, $C_6H_5O_4\begin{cases}=NC_7H_7\\ OH\end{cases}$. Wenn man zu einer heissen, concentrirten Lösung von Citronensäure (1 Mol.) in Alkohol *p*-Toluidin (1 Mol.) giebt, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit kurze, wasserklare, prismatische Krystalle aus. Durch ungefähr 2stündiges Erhitzen dieser Krystalle auf 160—170° bildet sich die Citro-*p*-toluidsäure; selbige ergab aus Wasser umkrystallisirt folgende Werthe:

	Theorie für $C_{13}H_{13}NO_5$	Versuch I.	Versuch II.	
C	59.32	59.76	—	pCt.
H	4.94	5.15	—	»
N	5.32	—	5.35	»

Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 172.5°. Sie ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich.

Aus einer heissen, wässerigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in Aggregaten von kleinen weissen Krystallen aus. Sie unterscheidet sich von der Citrobitoluidsäure leicht durch ihre Löslichkeit in Wasser und in Natriumhydrat.

Ich beabsichtige diese Versuche weiter fortzusetzen und namentlich auch auf *o*-Toluidin auszudehnen.

493. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Isochinolins und seiner Derivate[1]).

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. No. DCLVII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

(Eingegangen am 14. August.)

In einer vorläufigen Notiz[2]) habe ich die synthetische Darstellung des Isochinolins aus dem Homo-*o*-phtalimid mitgetheilt. Diese Versuche sind inzwischen mit grösseren Mengen Materials wiederholt worden; im Nachfolgenden mögen nicht nur genauere Angaben bezüglich der bereits erwähnten Reaction, sondern auch die Beschreibung einiger Verbindungen, welche zum Isochinolin in naher Beziehung stehen und bei Bearbeitung desselben erhalten wurden, ihren Platz finden.

Das als Ausgangsmaterial dienende

Homo-*o*-phtalimid, $C_6H_4 \begin{cases} CH_2—CO \\ CO—NH \end{cases}$

entsteht, wenn man das Ammoniumsalz der Homo-*o*-phtalsäure (Phenyl-essig-*o*-carbonsäure) über freiem Feuer in einem Kölbchen erhitzt, so lange Wasser und Ammoniak entweichen. Zur Reindarstellung des

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1653.

[2]) Die Stellung der Substituenten in den Isochinolinderivaten ist durch Zahlen im Sinne des folgenden Schemas ausgedrückt:

Imids destillirt man die entstandene gelbe Schmelze im luftverdünnten Raum und krystallisirt sie aus Alkohol oder Eisessig um.

Für die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche kann die gelbe Schmelze jedoch ohne weitere Reinigung zur Verwendung kommen. Das Homophtalimid löst sich, dem Phtalimid ähnlich, mit Leichtigkeit in fixen Alkalien auf; die Lösungen zeigen grünliche Fluorescenz; aus den dabei resultirenden Alkaliverbindungen lassen sich durch Einwirkung von Jodalkyl Alkylderivate gewinnen, von denen in der folgenden Abhandlung die Rede sein wird. Durch dreistündiges Erhitzen auf 150—170° mit Phosphoroxychlorid geht Homo-*o*-phtalimid in

Dichlorisochinolin, $C_6H_4\begin{cases}CH:CCl\\ \quad\quad|\\ CCl:N\end{cases}$

über. Die Digestionsröhren waren mit 8 g des Imids und 24 g Phosphoroxychlorid beschickt und zeigten beim Oeffnen verhältnissmässig schwachen Druck. Der Rohrinhalt, eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, wurde in etwa 5 Volumen Alkohol langsam eingegossen; die Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welcher mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaction versetzt und dann abfiltrirt wurde (A.). Auf dem Filter bleibt dunkelgefärbtes Dichlorisochinolin (ca. 4 g), welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle oder durch Destillation gereinigt wird; der Siedepunkt der Dichlorbase liegt bei 305—307°; sie löst sich in Eisessig, leicht in heissem Alkohol, kaltem Chloroform, Aether und Benzol.

Aus dem dunklen, alkalischen Filtrat von der Dichlorbase (siehe bei A.) fällt durch Uebersättigen mit Salzsäure eine dunkle, harzdurchtränkte Krystallmasse aus, welche man nach 24stündigem Stehen abfiltrirt und mit Alkohol auswäscht, wodurch sie sich in fast farblose Krystallblättchen (ca. 0.9 g) verwandelt; selbige sind mässig in heissem Alkohol, schwach in Aether und kaltem Eisessig, wenig in heissem Benzol und Chloroform löslich, stellen nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol lange, derbe Nadeln dar, welche bei 195—197° unter Aufschäumen und Bildung einer rothgelben Flüssigkeit schmelzen und den Analysen zufolge die Formel

$$C_9 H_6 Cl N O$$

aufweisen:

	Ber. für C_9H_6ClNO	Gefunden I.	Gefunden II.
C	60.17	60.38	— pCt.
H	3.34	3.58	— »
Cl	19.78	—	19.68 »

Aus dem Homophtalimid ist die Verbindung nach der Gleichung

$$C_9H_7NO_2 - HO + Cl = C_9H_6ClNO$$

entstanden; ihr wird aus später anzuführenden Gründen die Constitutionsformel und Bezeichnung:



(1, 3) Chloroxyisochinolin

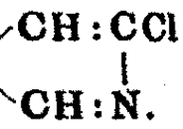
ertheilt.

Der Körper verhält sich, wie aus seiner Isolirung zu ersehen, phenolartig; er löst sich in fixen Alkalien, nicht in Ammoniak; wenn man ihn (0.5 g) mit 0.5 g Kali und 10 ccm Methylalkohol löst und die Flüssigkeit nach Zusatz von 2 g Jodmethyl 1 Stunde auf 100° erhitzt, darnach das Reactionsproduct auf dem Wasserbad verdunstet, den Rückstand schwach alkalisch macht und Wasserdampf hindurchleitet, so gehen Oeltröpfchen über, welche in der Vorlage und im Kühler zu feinen, schneeweissen, sehr angenehm fruchtartig riechenden Krystallen sich verdichten.

Die neue Verbindung stellt ein methylirtes Chloroxyisochinolin, $C_9H_5(CH_3)ClNO = C_{10}H_8ClNO$, dar:

Ber. für $C_{10}H_8ClNO$		Gefunden I.	II.
C	62.02	61.48	— pCt.
H	4.13	4.23	— »
Cl	18.35	—	18.35 »

Die Methylverbindung ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig und nicht in Alkali löslich; sie schmilzt bei 66—67°.

(3)-Chlorisochinolin,  1 Theil Dichlorisochinolin werden mit 1 Theil rothem Phosphor und 4 ccm Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° drei Stunden auf 150—170° erhitzt; den Rohrinhalt macht man alkalisch und leitet Wasserdampf durch die Flüssigkeit, solange noch Oeltröpfchen im Kühler erscheinen.

Aus dem trüben Destillate setzen sich nach und nach Krystalle ab, welche abfiltrirt und zur Entfernung etwa beigemischten Dichlorisochinolins in Salzsäure gelöst werden. In der filtrirten, sauren Lösung wird die Base durch Zusatz von Alkali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf übergetrieben; die über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für C_9H_6ClN		Gefunden
C	66.06	65.66 pCt.
H	3.67	3.80 »

Die Base beginnt bei ca. 45° zu sintern und schmilzt zwischen 47—48°; sie siedet bei 280—281° unter 0.753 m Druck und ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

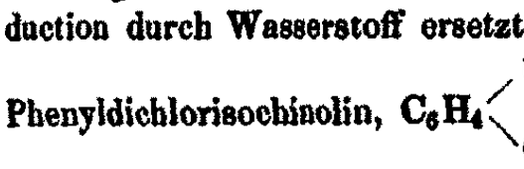
Die nämliche Verbindung entsteht, wenn man Dichlorisochinolin, in Eisessig gelöst, mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt.

Als Constitutionsformeln für die Base kommen, da sie aus dem Dichlorisochinolin (1, 3) entstanden ist, die Schemata



(I) und

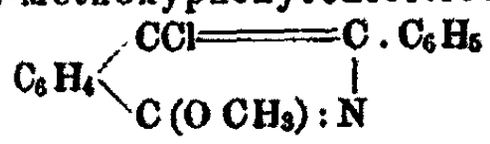
(II)

in Betracht. Ich gebe der Formel I, nach welcher das in der Stellung 1 befindliche Chloratom des Dichlorisochinolins bei der Reduction durch Wasserstoff ersetzt worden ist, den Vorzug, weil in dem Phenyldichlorisochinolin,  das zwischen dem Stickstoff und dem Phenylkern (Stellung 1) stehende Chloratom ebenfalls leichter als das zweite durch Wasserstoff ausgetauscht werden kann[1]).

Die leichte Beweglichkeit dieses Chloratoms im Phenyldichlorisochinolin zeigt sich ferner durch einen Versuch, welcher hier seine Stelle finden möge.

Phenyldichlorisochinolin (1 g) und Natriummethylalkoholat (aus 0.3 g Natrium und 10 ccm Methylalkohol) werden 3 Stunden auf 100° erhitzt; das Rohr ist darnach mit derben, farblosen Krystallnadeln erfüllt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 76° schmelzen, sich leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig lösen und den Analysen zufolge

(1, 3, 4)-Methoxyphenylchlorisochinolin,



darstellen:

Ber. für $C_{16}H_{12}NOCl$	Gefunden
Cl 13.17	13.36 pCt.

Die neue Verbindung ist eine sehr schwache Base: sie löst sich in rauchender Salzsäure, fällt aber durch Wasserzusatz wieder aus; stark angesäuerte Platinlösung giebt mit der salzsauren Lösung der Base ein krystallinisches Platinsalz, welches gleichfalls durch Wasser zerfällt.

Wenn man die klare Lösung der Methoxyverbindung (1 g) in 10 ccm rauchender Salzsäure 1 Stunde auf 100° erhitzt, so entweicht

---

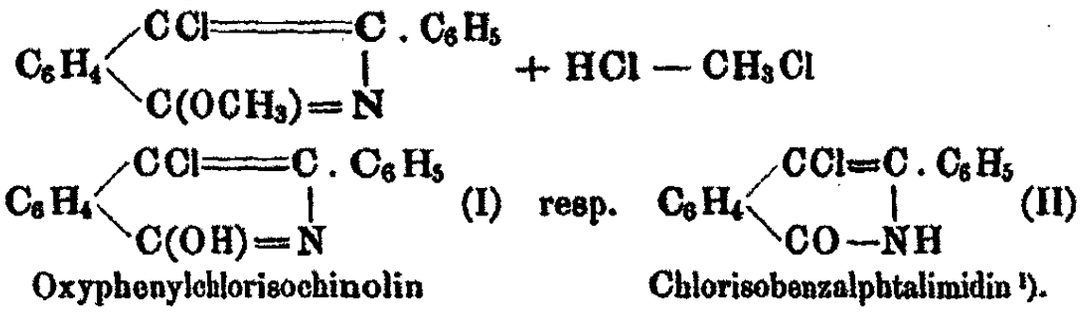
[1]) Gabriel, Diese Berichte XVIII, 3476.

beim Oeffnen des erkalteten Digestionsrohrs Chlormethyl; der Rohrinhalt besteht aus einem weissen Krystallbrei, welcher abgesogen und mit siedendem Alkohol umkrystallisirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln erhalten wird. Selbige schmelzen bei 211—212°, lösen sich mässig in kaltem Alkohol und Aether, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform und zeigen die Zusammensetzung

$$C_{15}H_{10}ClNO.$$

Ber. für $C_{15}H_{10}ClNO$		Gefunden I.	II.
Cl	13.89	13.96	— pCt.
N	5.48	—	5.44 »

Der Körper ist aus dem Methoxyphenylchlorisochinolin nach folgender Gleichung entstanden:



$$C_6H_4\langle \overset{CCl=C\,.\,C_6H_5}{C(OCH_3)=N} + HCl - CH_3Cl = C_6H_4\langle \overset{CCl=C\,.\,C_6H_5}{C(OH)=N} \quad (I)$$

Oxyphenylchlorisochinolin

resp.

$$C_6H_4\langle \overset{CCl=C\,.\,C_6H_5}{CO-NH} \quad (II)$$

Chlorisobenzalphtalimidin [1]).

Da man von einer Verbindung der Formel I Löslichkeit in Alkalien voraussetzen darf, die Substanz von Alkalien jedoch nicht gelöst wird, so scheint mir die Formel II zuzutreffen und somit Chlorisobenzalphtalimidin vorzuliegen.

Diese Annahme findet eine Bestätigung darin, dass Phenyläthoxyisochinolin, $C_6H_4\langle \overset{CH=C\,.\,C_6H_5}{C(OC_2H_5):N}$ [2]) durch rauchende Salzsäure bei 100° in Chloräthyl und Isobenzalphtalimidin verwandelt wird.

Mit gleicher Leichtigkeit wie in dem Phenyldichlorisochinolin kann man auch in dem Dichlorisochinolin ein Chloratom gegen Oxalkyl ersetzen: dies zeigen die folgenden Versuche.

Dichlorisochinolin (0.3 g) und alkoholisches Natron (5 ccm) wurden 2 Stunden auf 100° erhitzt, die Lösung mit Wasser versetzt, die nach und nach erstarrte Emulsion (A.) abfiltrirt und aus wenig Alkohol in breiten, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 37—37.5° erhalten. Das alkalische Filtrat von (A.) giebt mit Säure übersättigt geringe Mengen einer pulvrigen, bei 217—218° schmelzenden Substanz, von der später die Rede sein wird. Die bei 37—37.5° schmelzenden

---

[1]) Ueber Isobenzalphtalimidin, vergl. diese Berichte XVIII, 3470; XIX 830.
[2]) Diese Berichte XIX, 836.

Nadeln lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln und sind der Analyse zufolge

(1.3)-Aethoxychlorisochinolin, $C_6H_4<^{CH=CCl}_{C(OC_2H_5):N}$

Ber. für $C_{11}H_{10}NOCl$		Gefunden
C	63.61	63.85 pCt.
H	4.82	4.93 »

Die nämlichen beiden Producte entstehen, wenn man Dichlorisochinolin mit wässrig-alkoholischer Kalilauge bei 100° digerirt.

Dichlorisochinolin (2 g) und Natriummethylalkoholat (aus 15 ccm Holzgeist und 0.4 g Natrium) werden 1 Stunde bei 100° digerirt; die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei, welchen man mit Wasser versetzt, abfiltrirt und aus heissem Alkohol in derben Nadeln erhält; selbige schmelzen bei 73—74°, lösen sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol und leicht in Aether, Eisessig, Benzol und Chloroform und stellen

(1.3)-Methoxychlorisochinolin, $C_6H_4<^{CH=\!=\!=CCl}_{C(OCH_3)=N}$

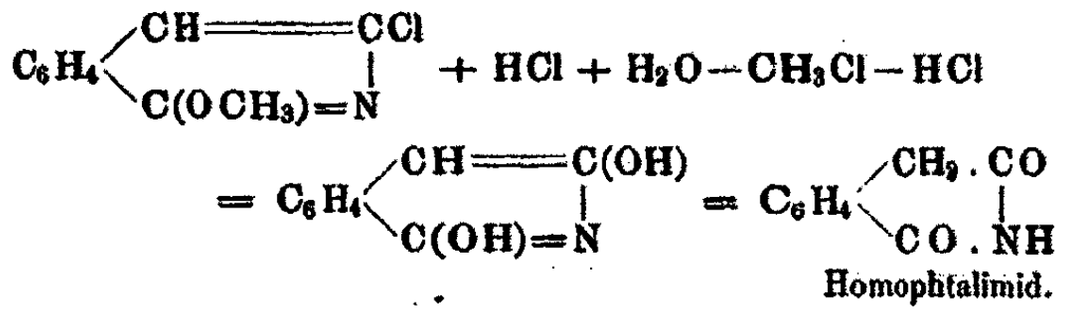
dar:

Ber. für $C_{10}H_8NOCl$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	62.02	62.19	— pCt.
H	4.13	4.23	— »
Cl	18.35	—	18.36 »

Der vorliegende Körper ist isomer aber nicht identisch mit dem früher beschriebenen methylirten Chloroxychinolin (Schmelzpunkt 66—67°); da nun ersterer aller Wahrscheinlichkeit nach das Methoxyl in der Stellung 1 enthält, bleibt für das Methoxyl der bei 66—67° schmelzenden Verbindung d. h. für das Hydroxyl der bei 195—197° schmelzenden Verbindung nur die Stellung 3 übrig. (Vergl. die bereits oben gegebene Formel.)

Um aus der bei 73—74° schmelzenden Methoxyverbindung den entsprechenden Oxykörper zu gewinnen, wurde selbige mit ca. 10 Theilen rauchender Salzsäure 2 Stunden bei 100° digerirt; wie erwartet, entwich beim Oeffnen des Digestionsrohrs Chlormethyl; allein die im Rohr befindlichen, bräunlichgelben Krystallnadeln erwiesen sich chlorfrei und zeigten Schmelzpunkt und Eigenschaften des Homo-*o*-phtalimids; es war also nicht, wie beabsichtigt, nur Methyl abgespalten worden, sondern gleichzeitig hatten die Elemente des Wassers einen

Austausch des Chlors gegen Hydroxyl bewirkt; die Reaction war mithin wie folgt verlaufen:

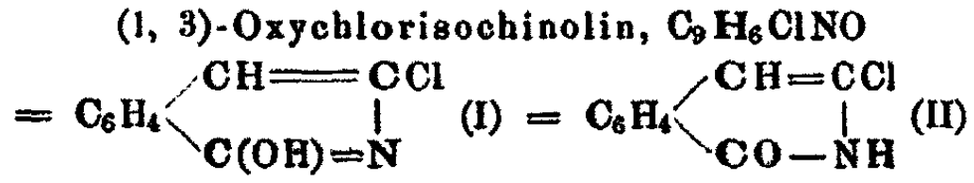


Homophtalimid.

Benutzt man statt der Methoxy- die oben beschriebene Aethoxyverbindung, so wird durch rauchende Salzsäure gleichfalls Homo-o-phtalimid erhalten.

Sollte der unbeabsichtigte Austritt des Chlors aus dem Methoxychlorisochinolin vermieden werden, so musste man also Wasser gänzlich ausschliessen: der Versuch wurde daher mit trockner Salzsäure und zwar wie folgt angestellt. Ueber die in einem U-Rohr befindliche, auf etwa 150° erhitzte Methoxyverbindung wird ca. 1½ Stunden trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet, wobei sie nach und nach zu einer harten Krystallmasse erstarrt; man pulverisirt das Product, digerirt es mit verdünnter Natronlauge, filtrirt die erkaltete Lösung von geringen Mengen unangegriffener Substanz ab und versetzt das erhitzte Filtrat mit Salzsäure. Es fällt ein pulvriger Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus siedendem, verdünntem Alkohol in feinen Nadeln anschiesst. Letztere schmelzen bei 218—220°, lösen sich leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Aether, mässig in Benzol und werden von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen; die Analysen stimmen auf

(1, 3)-Oxychlorisochinolin, C_9H_6ClNO



	Ber. für C_9H_6ClNO	Gefunden I.	Gefunden II.
N	19.78	19.96	— pCt.
Cl	7.80	—	8.15 »

Die Verbindung ist identisch mit dem bei ca. 218° schmelzenden Körper, welcher als Nebenproduct bei Einwirkung von alkoholischem Kali oder Natron auf Dichlorisochinolin entsteht (siehe oben).

Eine Entscheidung zwischen den gleich wahrscheinlichen Formeln I und II musste sich herbeiführen lassen durch Methylirung des Körpers; bildete sich dabei das als Ausgangsmaterial benutzte Methoxychlorisochinolin vom Schmelzpunkt 73—74° zurück, so verdiente Formel I den Vorzug; andernfalls war Formel II zu wählen. Die Methylirung wurde in der Weise vorgenommen, dass man 0.5 g Oxychlorisochinolin

(Schmelzpunkt 218—220°) mit 0.2 g Kali und 5 ccm Holzgeist löste, und nach Zugabe von 1 g Jodmethyl 1 Stunde bei 100° digerirte; die entstandene Lösung hinterliess verdunstet eine Krystallmasse, welche, mit Wasser und etwas Natronlauge gewaschen, aus heissem, verdünntem Alkohol in langen, breiten Nadeln anschoss; selbige zeigten die erwartete Zusammensetzung eines methylirten Oxychlorisochinolins,

$$C_9H_5(CH_3)ClNO.$$

Ber. für $C_{10}H_8ClNO$		Gefunden I.	II.
C	62.02	61.89	— pCt.
H	4.13	4.28	— »
Cl	18.35	—	18.56 »

Der Körper ist leicht in Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform und heissem Alkohol löslich; er schmilzt bei 111—112°, ist also nicht identisch mit der vorangehend beschriebenen Methylverbindung (Schmelzpunkt 73—74°) und hat folglich die Constitution



für das (1 . 3)-Chloroxyisochinolin vom Schmelzpunkt 218—220° ist also die Formel (II) zu wählen.

Isochinolin,

Man kann im Dichlorisochinolin beide Chloratome durch Wasserstoff ersetzen, wenn man es, wie bereits in der vorläufigen Notiz angegeben worden ist, mit Jodwasserstoffsäure[1]) und rothem Phosphor auf ca. 200° erhitzt.

Die Reduction lässt sich jedoch auch ohne Zuhilfenahme von Phosphor lediglich mittelst Jodwasserstoffsäure ausführen; unter diesen Umständen wird die Gefahr geringer, dass bei der hohen Temperatur die Digestionsröhren springen. Man verfährt zweckmässig folgendermassen: 3 g Dichlorisochinolin werden mit 27 ccm Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1.7 oder besser mit 18 ccm der nämlichen Säure von der Dichte 1.96 fünf Stunden lang auf ca. 230° erhalten; die Röhren zeigen beim Oeffnen keinen Druck. Der Rohrinhalt wird mit Alkali übersättigt und Wasserdampf hindurchgeblasen; zunächst geht die Base in Oeltropfen (neben Ammoniak) über; man sammelt aber auch die späteren klaren Destillate und zwar solange, als eine

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1656; Zeile 11 von oben ist hinter »Phosphor« einzuschalten: »und Jodwasserstoffsäure«.

Probe mit wässriger Pikrinsäurelösung versetzt, eine gelbe Fällung giebt.

Die Destillate enthalten jedoch ausser dem Isochinolin immer noch etwas Chlorisochinolin; um letzteres zu entfernen, werden die gesammten Destillate mit Salzsäure (ca. 4 ccm) bis zur deutlich sauren Reaction versetzt und mit Wasserdampf destillirt: die Chlorbase geht über und krystallisirt aus den trüben Destillaten in feinen Nadeln; die im Destillirgefäss verbleibende Lösung giebt zur Trockne eingedampft etwa 1.2 g Chlorhydrat, aus welchem sich durch Zusatz von Alkalilauge Isochinolin als farblose Flüssigkeit abscheidet; es enthält noch Spuren Chlor, von denen es durch Destillation befreit wird, siedet bei 236—236.5°, erstarrt beim Einstellen in Eiswasser zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche bei 20—22° schmilzt, und lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

	Ber. für C_9H_7N	Gefunden I.	II.
C	83.72	83.81	— pCt.
H	5.43	5.83	— »
N	10.85	—	10.88 »

Das goldgelbe, feinnadelige Pikrat,

$$C_9H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH,$$

	Ber. für $C_{15}H_{10}N_4O_7$	Gefunden
C	50.28	50.55 pCt.
H	2.79	3.17 »

ist sehr schwerlöslich und schmilzt unter vorangehender Sinterung bei 220—221°, doch beschlagen die Wandungen des Schmelzröhrchens schon von ca. 170° an; Hoogewerff und van Dorp fanden den Schmelzpunkt bei 222—223.5°. Das Platinsalz der Base zeigt, wie auch die genannten Forscher angeben die Zusammensetzung

$$(C_9H_7NHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.12	5.28 pCt.
Pt[1])	29.09	28.91 »

Das röthlich gelbe, bei 100° getrocknete Platinsalz wird beim weiteren Erhitzen zunächst dunkler roth, darnach hellgelb und schmilzt um 260°; der Schmelzpunkt variirt etwas mit der Schnelligkeit der Erhitzung und wurde daher zuweilen bei 263—264° oder auch bei 257—259° gefunden; Hoogewerff und van Dorp führen den Schmelzpunkt 246 bis 248° an.

Isochinolinjodäthylat, $C_9H_7N \cdot C_2H_5J$, scheidet sich beim Stehen einer Mischung von Aethyljodid mit Isochinolin nach und nach

[1]) Auf wasserfreies Salz bezogen.

als gelbes Oel ab, welches allmählich zu Krystallen erstarrt. Selbige sind leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol und werden aus letzterem durch Zusatz von Aether in goldgelben Blättchen ausgefällt. Ihr Schmelzpunkt ist 147—148°. In der wässrigen Lösung des Salzes ergab sich durch Fällen mit Silbernitrat der Jodgehalt zu

44.27 pCt.; berechnet für $C_9H_7N : C_2H_5J$: 44.56 pCt. Jod.

Das Filtrat vom Chlorsilber wurde durch Salzsäure vom überschüssigen Silber befreit und mit Platinchlorid versetzt; es fiel das Platinsalz des Isochinolinchlormethylates, $(C_9H_7N . C_2H_5Cl)_2PtCl_4$, in orangerothen, flachen Krystallen:

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.83	26.67 pCt.

---

494. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Homo-o-phtalimids.

[Aus dem Berliner Univers.-Laborat. No. DCLVIII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Dem Phtalimid ähnlich, löst sich Homophtalimid[1]) mit Leichtigkeit in Alkalilauge auf. Es schien wünschenswerth festzustellen, wieviel Wasserstoffatome bei dieser Salzbildung durch Metall ersetzt werden, da Metall möglicherweise nicht blos in die Gruppe —CO.NH— sondern auch in den Complex —CH_2.CO— substituirend eingetreten sein konnte. Die Isolirung des Alkalisalzes machte indess Schwierigkeiten, und deshalb wurde es vorgezogen, die durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Salz resultirenden ätherartigen Verbindungen zu untersuchen.

Eine Auflösung von 1 g Homo-*o*-phtalimid und 1 g Kaliumhydrat in ca. 15 ccm Methylalkohol wird mit 4 g Jodmethyl 1 Stunde bei 100° digerirt; das Reactionsproduct stellt nach dem Verjagen des Holzgeistes und überschüssigen Jodmethyls eine braune, ölige, von Jodkalium durchsetzte Masse dar, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen krystallinisch (A.) erstarrt.

Man kocht sie wiederholt mit Ligroïn aus, wobei eine Substanz in Lösung geht, welche sich beim Erkalten in schneeweissen, radialfaserigen Krystallen (Schmelzpunkt 105—106°) abscheidet; durch

---

[1]) Vgl. die vorangehende Abhandlung und diese Berichte XIX, 1653.

2 maliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt, stellt die Substanz verzweigte, flache Nadeln dar und schmilzt dann constant bei 119—120°. Noch bequemer gestaltet sich die Reinigung, wenn man die krystallinische Masse (A.) in verdünnter Natronlauge löst und die filtrirte Lösung mit Salmiaklösung versetzt: es fällt eine bald krystallinisch erstarrende Emulsion aus, welche man trocknet und destillirt; das krystallinische Destillat liefert durch einmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 5 Volumen Wasser und 1 Volumen Eisessig die nämliche bei 119—120° schmelzende Substanz.

Der Körper ist leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$
C	69.84	69.54	—	69.84	69.94	68.57 pCt.
H	5.82	5.90	—	5.91	6.02	5.14 »
N	7.41	—	7.87	—	—	8.00 »

Die gefundenen Zahlen lassen erkennen, dass ein

Dimethylhomo-*o*-phtalimid, $C_9H_5(CH_3)_2NO_2$

vorliegt. Das Ergebniss, dass nicht nur eine sondern zwei Methylgruppen eingetreten sind, schien um so bemerkenswerther, als die Anzahl der durch Metall ersetzbaren Wasserstoffatome offenbar noch nicht erschöpft war: die Dimethylverbindung löst sich nämlich mit Leichtigkeit in fixen Alkalien auf; es war also zu vermuthen, dass sie sich bei erneuter Behandlung mit Alkali und Jodmethyl noch weiter methyliren lassen würde.

Zu dem Ende wurde 0.5 g des Dimethylkörpers mit 0.2 g Kali und 5 ccm Holzgeist gelöst und mit 1 g Jodmethyl eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Holzgeistes und Waschen mit Wasser bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher aus seiner Lösung in wenig kochendem Alkohol sich beim Erkalten in kurzen, derben Krystallen abscheidet; dieselben sublimiren langsam auf dem Wasserbad, schiessen aus Wasser in langen, gezahnten Nadeln an, schmelzen bei 102—103°, sind leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und werden von Alkalien nicht gelöst.

Die Analysen:

	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	70.94	70.72	—	70.30	pCt.
H	6.40	6.63	—	6.54	»
N	6.90	—	7.18	—	»

zeigen, dass

Trimethylhomo-*o*-phtalimid, $C_9H_4(CH_3)_3NO_2$

entstanden ist.

Um Aufschluss zu erlangen über die Stellung zunächst einer der Methylgruppen in den beiden vorbeschriebenen Verbindungen, wurde Homo-*o*-phtalmethylimid dargestellt und untersucht, ob die durch weitere Methylirung desselben entstehenden Körper identisch wären mit den vorher genannten; ergab sich Identität, so war bewiesen, dass eine der Methylgruppen am Stickstoff haftet.

Homo-*o*-phtalmethylimid, $C_6H_4\begin{cases}CH_2—CO\\ \quad\quad|\\ CO—NCH_3\end{cases}$

wird erhalten, wenn man Homo-*o*-phtalsäure mit Methylamin absättigt, die Lösung eindampft, stärker erhitzt bis zum Aufhören der Blasenbildung und dann destillirt; die gewünschte Substanz geht zwischen 314—318° über. Sie erstarrt zu einer harten Krystallmasse und schiesst aus siedendem Wasser in langen, farblosen Nadeln an. Selbige schmelzen bei 123°, lösen sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln sowie in fixen Alkalien und ergaben bei der Analyse folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_9NO_2$		Gefunden
C	68.57	68.68 pCt.
H	5.14	5.28 »

Die Substanz schmilzt nur um 3° höher als die Dimethylverbindung, doch lassen Aussehen und Analysen keinen Zweifel, dass beide Verbindungen nicht etwa identisch sind.

Methylirung des Homo-*o*-phtalmethylimids. Man löste 1.5 g des Methylimids mit 1.5 g Kali und 10 ccm Holzgeist und erhitzte die Lösung mit 5 g Jodmethyl 1 Stunde auf 100°. Das Reactionsproduct wurde in genau derselben Weise, wie bei der Darstellung des Trimethylhomo-*o*-phtalimids oben angegeben worden ist, verarbeitet und dabei mit letzterer Substanz völlig identisch befunden (vergl. die dort sub I und II angeführten Analysen).

Hiernach ist erwiesen, dass in dem bei 102—103° schmelzenden Trimethylhomophtalimid eine Methylgruppe am Stickstoff steht.

Ueber die Stellung der beiden anderen Methylgruppen gaben die folgenden Versuche einigen Aufschluss.

Die leichte Ersetzbarkeit von Wasserstoff in Homophtalimid und -methylimid konnte zu der Annahme führen, dass ersterer Körper nicht die Constitution:

$C_6H_4\begin{cases}CH_2—CO\\ \quad\quad|\\ CO—NH\end{cases}$ (I), sondern $C_6H_4\begin{cases}CH=C(OH)\\ \quad\quad|\\ CO=NH\end{cases}$ (II)

habe. Ist letztere Formel richtig, so enthält die Trimethylverbindung eine Oxymethylgruppe, und es musste gelingen, aus ihr mittelst Salzsäure Methyl abzuspalten.

Trimethylhomophtalimid wurde deshalb mit etwa 10 Theilen rauchender Salzsäure auf 100° und später auf 180° erhitzt; die Röhren zeigten jedoch keinen Druck, enthielten also kein Chlormethyl, und die Substanz war grösstentheils unverändert geblieben: folglich ist im Trimethylkörper kein Methoxyl, d. h. im Homophtalimid keine Hydroxylgruppe anzunehmen, Formel II also zu verwerfen; die beiden Methylgruppen stehen vielmehr in directer Bindung an Kohlenstoff: dies ergiebt sich ferner aus folgendem Versuch:

Als man die Trimethylverbindung mit 10 Theilen rauchender Salzsäure 5 Stunden auf 230—240° erhitzt hatte, war beim Oeffnen des Rohres zwar wiederum kein Druck vorhanden, aber die Substanz war nichtsdestoweniger verändert; die in der Salzsäure schwimmenden Oeltropfen erstarrten auf Zusatz von Wasser zu Krystallen; sie wurden abfiltrirt; im Filtrat war mit voller Sicherheit Methylamin nachzuweisen. Die Krystalle wurden aus wenig siedendem Alkohol in farblosen, flachen Individuen vom Schmelzpunkt 82.5—83° erhalten und erwiesen sich stickstofffrei; ihre Analyse deutet auf die Formel:

$$C_{11}H_{10}O_3.$$

	Berechnet	Gefunden
C	69.47	68.77 pCt.
H	5.26	5.41 »

Die Substanz löst sich langsam in Ammoniak und in fixem Alkali; die neutrale Lösung in Ammoniak giebt auf Zusatz von Silbernitrat ein schleimiges, beim Kochen pulverig werdendes Silbersalz, dessen Analyse annähernd auf die Formel $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$ stimmt:

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4Ag_2$	Gefunden
Ag	51.18	50.38 pCt.

Die Verbindung ist mithin als das Anhydrid einer zweibasischen Säure:

$$C_7H_4(CH_3)_2(COOH)_2 - H_2O = C_7H_4(CH_3)_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$$

anzusprechen, und ihre Bildung aus dem Trimethylhomophtalimid ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$C_7H_4(CH_3)_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}NCH_3 + HCl + H_2O$$

$$= NH_2CH_3 . HCl + C_7H_4(CH_3)_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O.$$

Das nämliche Anhydrid tritt nun auch auf, wenn man das zuvor beschriebene, aus Homophtalimid, Kali und Jodmethyl erhaltene Dimethylhomophtalimid mit rauchender Salzsäure 5 Stunden auf ca. 230° erhitzt; dabei entsteht nachweislich als Nebenproduct nicht Me-

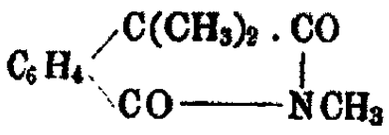
thylamin sondern Ammoniak; die Reaction verläuft also in diesem Falle folgendermaassen:

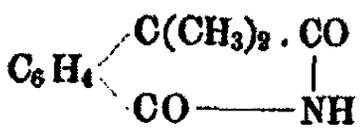
$$C_7H_4(CH_3)_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH + HCl + H_2O$$

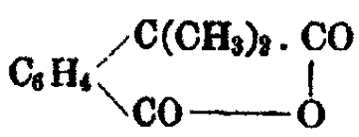
$$= NH_4Cl + C_7H_4(CH_3)_2\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O.$$

Letzterer Versuch zeigt, dass die beiden Methylgruppen des Dimethylhomophtalimids dieselbe Stellung einnehmen, wie die beiden Methyle, welche (ausser dem an Stickstoff gebundenen Methyl) im Trimethylhomophtalimid enthalten sind.

Es ist ferner wahrscheinlich, soll aber erst durch weitere Versuche nachgewiesen werden, dass beide Methylgruppen am Kohlenstoff der Seitenkette stehen, dass also für Tri- resp. Dimethylhomophtalimid resp. für das Säureanhydrid vom Schmelzpunct 82.5°—83° die Formeln:







zutreffen.

---

495. Eduard Mertens: Ueber die Einwirkung von Aminen auf Phtalylessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLIX.]

(Eingegangen am 14. August.)

Durch Einwirkung von Phtalylessigsäure auf Ammoniak haben Gabriel und Michael[1]) eine Verbindung erhalten, die sie Phtalylacetamid nannten und $C_6H_4(CO)_2CH.CONH_2$ formulirten.

Von W. Roser[2]) ist dieser Körper später als Säure, Phtalimidylessigsäure, erkannt und ihm die Constitutionsformel

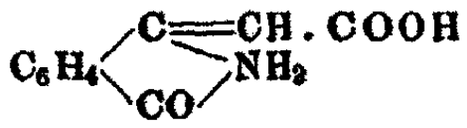
zugeschrieben worden.

---

[1]) Diese Berichte X, 1556.

[2]) Diese Berichte XVII, 2623.

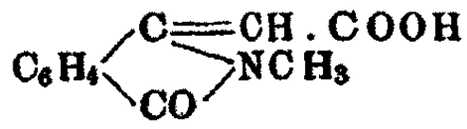
Gabriel hat diese Formel umgewandelt in



da er eine der obigen analoge methylirte Verbindung[1]) mittelst Methylamins statt Ammoniaks darzustellen vermochte. Die Methylverbindung entsteht aber nicht direct, wie die Phtalimidylessigsäure, sondern zunächst bildet sich durch Anlagerung eines Moleküls $NH_2 . CH_3$ an Phtalylessigsäure Methylamidobenzoyl-*o*-carbonsäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO . CH_2 . COOH \\ CO . NH . CH_3 \end{matrix};$$

dieser Körper wird durch concentrirte Schwefelsäure in Wasser und Phtalmethimidylessigsäure



gespalten.

Um zu prüfen, ob sich die Phtalylessigsäure gegen andere Monamine analog verhalte, habe ich, veranlasst von Hrn. Dr. Gabriel, die Säure zunachst auf Aethylamin, Propylamin, Amylamin und Anilin wirken lassen und im Anschluss hieran ihr Verhalten gegen secundäre und tertiäre Amine geprüft. Die bis jetzt erhaltenen Resultate theile ich im Folgenden mit.

I. Phtalylessigsäure und Aethylamin.

Reine, aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirte Phtalylessigsäure wird mit Wasser angerührt, mit einer 33procentigen Lösung von Aethylamin bis zur Auflösung versetzt, filtrirt und unter Kühlung mit Salzsäure übersättigt. Es scheidet sich allmählich unter schwacher Kohlensäureentwicklung, welche selbst durch starke Kühlung nicht zu verhindern ist, ein weisser, krystallinischer Körper aus. Derselbe schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 129° unter Schäumen und lässt sich aus lauwarmem Alkohol oder Aether in schönen, nadelförmigen Krystallen erhalten. Der Körper löst sich leicht in warmem Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Benzol oder Ligroïn und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. In Ammoniak oder Kalilauge löst er sich unter Abscheidung eines Oeles. Mit Brom geht er eine schön krystallisirende, noch nicht näher untersuchte Verbindung ein.

Die Analyse des Körpers führte zu der Formel $C_{23}H_{24}O_5N_2$.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2453.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{23}H_{24}N_2O_5$
C	67.59	67.54	67.65 pCt.
H	5.91	5.93	5.89 »
N	6.91	—	6.87 »

Demnach ist die Verbindung aus 2 Molekülen Phtalylessigsäure und 2 Molekülen Aethylamin unter Austritt von je 1 Molekül Kohlensäure und Wasser entstanden. Die Reaction zwischen Phtalylessigsäure und Aethylamin verläuft also nicht völlig analog derjenigen des Methylamins: während letzteres nach der Gleichung

$$C_{10}H_6O_4 + NH_2C_6H_3 = C_{11}H_{11}NO_4$$

(Methylamidobenzoylessigcarbonsäure)

reagirt, muss die Entstehung der Verbindung $C_{23}H_{24}O_5N_2$ durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2C_{10}H_6O_4 + 2NH_2 . C_2H_5 = CO_2 + H_2O + C_{23}H_{24}O_5N_2.$$

Auf die Natur der neuen Verbindung lässt sich aus den nachstehenden Versuchen schliessen.

Verhalten der Verbindung $C_{23}H_{24}O_5N_2$ gegen Wärme. Erhitzt man die Verbindung über ihren Schmelzpunkt, so entweichen Kohlensäure und Wasserdampf, und es hinterbleibt schliesslich ein farbloses Oel, welches dem von Gabriel[1]) beschriebenen Methylenphtalmethimidin äusserst ähnlich ist; es riecht ähnlich frischen Mohrrüben, ist mit Wasserdampf flüchtig, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn, schwer in Wasser und besitzt der Analyse zufolge die Formel $C_{11}H_{11}ON$.

	Gefunden	Berechnet
C	75.97	76.30 pCt.
H	6.65	6.36 »
N	8.14	8.09 »

Die Aehnlichkeit der Verbindung mit dem Methylkörper macht es zweifellos, dass Methylenphtaläthimidin

$$C_6H_4\begin{cases} C=CH_2 \\ CO \end{cases}NC_2H_5 = C_{11}H_{11}ON$$

vorliegt. Die Bildung einer solchen Verbindung aus dem Körper $C_{23}H_{24}N_2O_5$ wird durch die Gleichung veranschaulicht:

$$C_{23}H_{24}N_2O_5 - CO_2 - H_2O = 2C_{11}H_{11}ON.$$

In der That liessen die Mengen von Wasser und Kohlensäure und andererseits die Gewichtsabnahme, welche die Substanz beim Erhitzen zeigte, die Richtigkeit obiger Gleichung erkennen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2454.

Der Formel $C_{11}H_{11}ON$ gemäss ist diese Verbindung indirect aus einem Molekül Phtalylessigsäure und einem Molekül Aethylamin unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser entstanden.

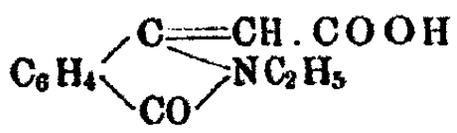
Verhalten der Verbindung $C_{23}H_{24}O_5N_2$ gegen Schwefelsäure. In analoger Weise, wie früher die aus Methylamin erhaltene Methylamidobenzoylessig-*o*-carbonsäure, wurde die aus Aethylamin dargestellte Verbindung $C_{23}H_{24}N_2O_5$ mit (10 Th.) concentrirter Schwefelsäure übergossen und die allmählich entstandene Lösung nach 24stündigem Stehen unter Kühlung in Wasser gegossen. Es entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, gelbe, nadelförmige Krystalle bildete. Der Körper besitzt saure Eigenschaften, löst sich in Ammoniak und Alkalien völlig auf, ist leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, schwerer in Benzol und Ligroïn und schmilzt bei 180° unter Schäumen. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel $C_{12}H_{11}O_3N$.

Ber. für $C_{12}H_{11}O_3N$		Gefunden
C	66.35	66.23 pCt.
H	5.07	5.32 »
N	6.44	6.68 »

Diese Substanz ist aus der obengenannten Verbindung von der Formel $C_{23}H_{24}O_5N_2$ dadurch entstanden, dass derselben durch die concentrirte Schwefelsäure ein Molekül Methylenphtaläthimidin und ein Molekül Wasser entzogen wurden:

$$C_{23}H_{24}N_2O_5 = C_{11}H_{11}ON + H_2O + C_{12}H_{11}O_3N.$$

Die Verbindung $C_{12}H_{11}O_3N$ unterscheidet sich also durch den Mehrgehalt von einem Molekül Kohlensäure, von dem Methylenphtaläthimidin und kann nach Bildung und Verhalten als Homologon der früher beschriebenen Phtalmethimidylessigsäure, mit Phtaläthimidylessigsäure



bezeichnet werden.

Die Säure ist, wie die Analyse des Silbersalzes erkennen lässt, einbasisch. Versetzt man nämlich die neutrale, lauwarme Lösung (in Ammoniak) mit Silbernitrat, so entsteht ein weisser, flockiger, krystallinischer Niederschlag, der sich gut filtriren und über Schwefelsäure trocknen lässt. Der Silbergehalt entspricht der Formel: $C_{12}H_{10}O_3NAg$.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_3NAg$		Gefunden
Ag	33.33	33.40 pCt.

Wird die Säure in kochendem Wasser gelöst mit kohlensaurem Baryt abgesättigt, die Lösung eingeengt und im Vacuum verdunstet, so entstehen schöne, gelbe, glänzende, nadelförmige Krystalle.

Die Beobachtung, dass, wie vorangehend geschildert wurde, Phtaläthimidylessigsäure und Methylenphtaläthimidin leicht aus dem Körper $C_{23}H_{24}O_5N_2$ gewonnen werden können, rechtfertigt die Annahme, dass letzterer eine lose Verbindung beider Körper ist, die durch concentrirte Schwefelsäure resp. auch durch Erhitzen in diese gespalten resp. umgewandelt werden kann.

II. Phtalylessigsäure und Propylamin.

Reine Phtalylessigsäure wurde unter Abkühlung in Propylamin gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, stark mit Wasser verdünnt und zur Krystallisation 24 Stunden nach Zusatz von etwas Alkohol in die Kälte gestellt. Es schieden sich reichlich, aber langsam, Krystalle ab, welche gross, prismenförmig und sehr gut ausgebildet sind. Nach dem Trocknen an der Luft schmelzen sie unter Schäumen bei 103°. Der Körper lässt sich aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol umkrystallisiren; er zersetzt sich in heissem Wasser unter Abscheidung eines Oeles und löst sich ebenfalls unter Oelabscheidung wie der auf gleiche Weise in der Aethylreihe erhaltene Körper in Ammoniak und Kalilauge. Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Formel $C_{25}H_{28}O_5N_2$.

Ber. für $C_{25}H_{28}O_5N_2$		Gefunden
C	68.81	68.67 pCt.
H	6.42	6.55 »
N	6.42	6.50 »

Der Körper ist demnach durch Vereinigung von zwei Molekülen Phtalylessigsäure und zwei Molekülen Propylamin unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser entstanden:

$$2\,C_{10}H_8O_4 + 2\,C_3H_9N - CO_2 - H_2O = C_{25}H_{28}O_5N_2.$$

Die Constitution dieser Verbindung entspricht derjenigen des Aethylaminkörpers $C_{23}H_{24}O_5N_2$; auch sie giebt, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, eine in gelben Nadeln krystallisirende Säure und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein dem Methylenphtaläthimidin sehr ähnliches Oel. Mit salpetriger Säure geht sie eine schön krystallisirende Verbindung ein.

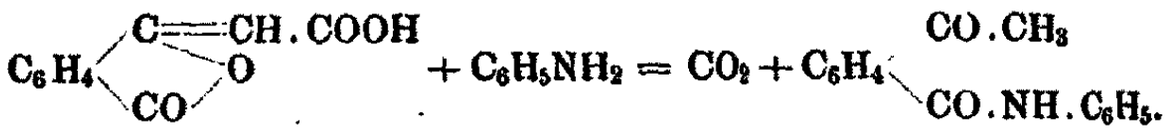
III. Phtalylessigsäure und Anilin.

Behandelt man Phtalylessigsäure mit Anilin, so beginnt nach einiger Zeit sehr geringe Kohlensäureentwickelung, die sich allmählich steigert, und die man zweckmässig durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt. Nach Aufhören der Gasentwickelung lässt man die Lösung 24 Stunden stehen; es scheiden sich dabei weisse, körnige Krystalle ab, die in Wasser und Ammoniak unlöslich sind und sich

aus heissem Alkohol, noch besser aus Benzol, umkrystallisiren lassen. Man erhält grosse, schön ausgebildete, würfelförmige, farblose Krystalle, die bei 189—192° schmelzen, sich leicht in warmem Alkohol, Aether oder Chloroform, schwerer in Benzol oder Ligroïn lösen. Ihre Analyse führte zu der Formel $C_{15}H_{13}NO_2$.

	Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$	Gefunden I.	II.	
C	75.31	75.26	75.17	pCt.
H	5.44	5.60	5.56	»
N	5.85	5.92	5.61	»

Dieser Körper ist demnach nicht wie die mittels Aethyl- und Propylamin erhaltenen Verbindungen unter Austritt von Wasser und Kohlensäure, sondern lediglich unter Austritt von Kohlensäure entstanden; seine Bildung lässt sich durch folgende Gleichung geben:

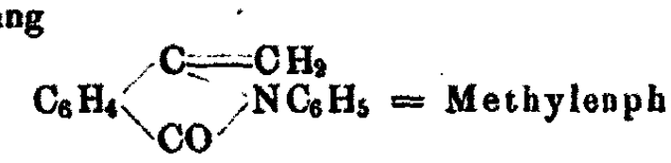


Der Körper würde demnach als Anilid der Acetophenon-*o*-carbonsäure zu bezeichnen sein.

Verhalten der Verbindung $C_{15}H_{13}O_2N$ gegen Wärme. Der aus Benzol umkrystallisirte Körper wird im Oelbade erhitzt; bei circa 204° entweichen Wasserdampf und Anilin. Nach längerem Erhitzen bis auf 230° hört die Gasentwickelung auf. Die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten; sie wird am besten aus wenig Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz schmilzt bei 100°, krystallisirt in gelblichen, säulenförmigen Krystallen und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{15}H_{11}ON$	Gefunden I.	II.	III.	
C	81.45	82.05	81.11	81.20	pCt.
H	4.99	5.23	4.99	5.12	»
N	6.34	6.64	—	—	»

Die Zusammensetzung dieses Körpers entspricht derjenigen des in der Aethylreihe auf ähnliche Weise erhaltenen Methylenphtaläthimidins; er kann daher die analoge Constitutionsformel und Bezeichnung



= Methylenphtalphenimidin

erhalten.

Verhalten der Verbindung $C_{15}H_{13}NO_2$ gegen concentrirte Schwefelsäure. Der Körper $C_{15}H_{13}NO_2$ (aus Benzol umkrystallisirt) wird mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure übergossen. Nach

24 Stunden wird die Lösung in Wasser gegossen. Es bildet sich ein erst syrupartiger, dann erstarrender weisser Niederschlag. Derselbe wird aus viel absolutem Alkohol umkrystallisirt und hat nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt von 265°. Er löst sich schwer in Alkohol und Aether, leicht in Benzol, Chloroform und Ligroin. Der Analyse zufolge besitzt der Körper die Formel $C_{15}H_{11}NO$.

	Ber. für $C_{15}H_{11}NO$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	81.45	81.65	81.53 pCt.
H	4.99	5.28	5.29 »
N	6.34	6.68	— »

Derselbe ist demnach der zuletzt beschriebenen Verbindung isomer. Ueber die Structur des neuen Körpers müssen weitere Versuche entscheiden.

IV. Phtalylessigsäure und secundäre und tertiäre Amine.

Phtalylessigsäure wird beim Erwärmen mit Dimethylamin, Diäthylamin, Diphenylamin und Trimethylamin gelöst; versetzt man aber diese Lösungen mit einer Säure, so fällt Phtalylessigsäure unverändert wieder aus, welche sowohl durch die Analyse als am Schmelzpunkt und Eigenschaften nachgewiesen wurde.

---

496. J. Biedermann: Ueber Paroxybenzylalkohol.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I No. DCLX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. Juli vom Verfasser.)

Hr. F. Tiemann hat in diesen Berichten [1]) dargethan, dass die von H. Herzfeld [2]) bei der Einwirkung von Wasser und Natriumamalgam auf Paroxybenzaldehyd neben dem in kaltem Wasser schwer löslichen, bei 222° schmelzenden Diparoxyhydrobenzoïn, ($H\overset{1}{O}.C_6H_4.CH\overset{4}{.}OH.CH\overset{1}{.}OH.C_6H_4.\overset{4}{O}H$), erhaltene, in Wasser leicht lösliche, bei 197.5° schmelzende Verbindung nicht als Paroxybenzylalkohol anzusprechen ist, sondern als ein mit dem Diparoxyhydrobenzoïn Isomeres aufgefasst werden muss. Er bezeichnete diese Substanz als

[1]) Diese Berichte XIX, 354.
[2]) Diese Berichte X, 1267.

Diparoxyisohydrobenzoïn. Um zu dem wahren Paroxybenzylalkohol zu gelangen, liess F. Tiemann [1]) Natrium auf die alkoholische Lösung des Paroxybenzaldehyds einwirken und gelangte so zu einer gut krystallisirenden Verbindung, welche weit niedriger als die beiden isomeren Diparoxybydrobenzoïne schmilzt.

Ich habe es übernommen, zweckmässige Bedingungen festzustellen, unter denen man zu dem eigentlichen Paroxybenzylalkohol gelangt, und habe denselben in einigen seiner Derivate näher charakterisirt. Bei der Umwandlung des Paroxybenzaldehyds in den Paroxybenzylalkohol, d. h. bei der Reduction der Aldehydgruppe COH zu der Gruppe $CH_2.OH$ schlägt man am besten den folgenden Weg ein:

1 Theil Paroxybenzaldehyd wird in einem Gemische von 10 Theilen Wasser und 5 Theilen Alkohol gelöst. In die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung werden bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 40 Theile dreiprocentiges Natriumamalgam eingetragen, so dass eine langsame Wasserstoffentwickelung stattfindet. Die Flüssigkeit muss während der ganzen Operation schwach sauer gehalten werden, ebenso ist eine Erwärmung der Lösung zu vermeiden, da sonst der Aldehyd zum grössten Theile verharzt. Gegen Ende der Operation fällt allmählich eine graue, krystallinische Substanz aus, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren als das oben erwähnte, bei 222° schmelzende Diparaoxyhydrobenzoïn erwies. Zugleich bilden sich in der Flüssigkeit Oeltropfen, die späterhin als Diparoxyisohydrobenzoïn erkannt wurden. Letztere entstehen in reichlicher Menge, wenn die Flüssigkeit in Folge zu raschen Eintragens von Natriumamalgam sich erwärmt oder alkalisch wird. Nach Beendigung der Wasserstoffentwickelung wird die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, stark angesäuert und dann circa 12 Stunden sich selbst überlassen. Behufs Isolirung des gebildeten Paroxybenzylalkohols wird die saure Lösung filtrirt und das klare Filtrat mit Aether extrahirt. Der Aetherauszug wird durch Schütteln mit einer Lösung von saurem, schwefligsaurem Natrium von unangegriffenem Paroxybenzaldehyd befreit. Durch Verdunsten des Aethers aus der ätherischen Lösung wird der Paroxybenzylalkohol, dem kleine Mengen des gleichzeitig gebildeten Diparoxyisohydrobenzoïns beigemengt sind und von welchem er durch Waschen mit wenig Wasser getrennt wird, in concentrisch angeordneten Nadeln erhalten. Dieselben werden durch mehrmaliges Lösen in heissem Chloroform und Ausfällen mit Ligroïn gereinigt. Die feinen, weissen Nadeln schmelzen scharf bei 110°, sind leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn. Von concentrirter Schwefel-

[1]) Diese Berichte XIX, 359.

säure werden sie, ebenso wie das Saligenin, mit prachtvoll rothvioletter Farbe gelöst.

Die Analyse ergab Zahlen, welche scharf zu der Formel

$$C_6H_4(CH_2^{1}.OH)(OH^{4})$$

stimmten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_7	84	67.74	67.92	67.61
H_8	8	6.45	6.66	6.71
O_2	32	25.81	—	—
	124	100.00		

Benzaldehyd geht bekanntlich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Benzylalkohol und Benzoësäure über. Eine analoge Umwandlung in Paroxybenzylalkohol und Paroxybenzoësäure erleidet auch der Paroxybenzaldehyd, wenn man die Auflösung desselben in alkoholischer Kalilauge längere Zeit (mehrere Wochen) sich selbst überlässt. Die Reaction verläuft jedoch auch in diesem Falle so unvollständig, dass das obige Verfahren zur Darstellung des Paroxybenzylalkohols der zuletzt angeführten Bildungsweise dieses Körpers entschieden vorzuziehen ist.

Essigsäureparoxybenzyläther, $C_6H_4(CH_2.O^{1}C_2H_3O)(OH^{4})$.

Derselbe entsteht, wenn man unter gelindem Erwärmen Paroxybenzylalkohol in ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure einträgt und diese Lösung einige Zeit erhitzt. Wird das Gemisch nach längerem Stehen in kaltes Wasser gegossen, die Flüssigkeit mit Sodalösung neutralisirt und mit Aether ausgeschüttelt, so bleibt beim Verdunsten des letzteren ein Oel zurück, welches allmählich zu einer krystallinischen, gelben Masse erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wird die so erhaltene Verbindung gereinigt. Sie bildet im reinen Zustande kleine, gelblich gefärbte Nadeln. Dieselben schmelzen bei 84°, sind leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Concentrirte Schwefelsäure ertheilt dem Essigsäureparoxybenzyläther keine charakteristische Färbung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	65.06	64.78	64.83
H_{10}	10	6.02	6.27	6.15
O_3	48	28.92	—	—
	166	100.00		

Essigsäure-*p*-acetoxybenzyläther, $C_6H_4(CH_2.O\overset{1}{C}_2H_3O)(O\overset{4}{C}_2H_3O)$.

Wird Paroxybenzylalkohol mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre während fünf bis sechs Stunden auf 160° erhitzt, der Röhreninhalt nach dem Erkalten in Wasser gegossen, so fällt ein hellgelbes Oel nieder, welches nach mehrmaligem Waschen mit Wasser allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch wiederholtes Auflösen in heissem Chloroform und Fällen mit Ligroïn erhält man kleine, gelblich gefärbte Nadeln, welche bei 75° schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether, ist schwer löslich in Benzol, Chloroform und Ligroïn, fast unlöslich in Wasser.

Concentrirte Schwefelsäure giebt damit keinerlei Farbenreaction.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse erhellt, dass die beschriebene Verbindung durch Austausch von zwei Wasserstoffatomen des Paroxybenzylalkohols gegen zwei Acetylgruppen entstanden und nach der oben mitgetheilten Formel zusammengesetzt ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{11}	132	63.46	63.12	63.25	63.30
H_{12}	12	5.77	5.70	5.88	5.88
O_4	64	30.77	—	—	—
	208	100.00			

Anisalkohol, $C_6H_4(\overset{1}{C}H_2.OH)(\overset{4}{O}CH_3)$.

Um von dem Paroxybenzylalkohol aus zu dieser Verbindung zu gelangen, digerirt man den Paroxybenzylalkohol mit Kaliumhydrat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Stunden im zugeschmolzenen Rohre bei 100°. Man versetzt das Reactionsproduct mit Wasser, verjagt den Methylalkohol und das im Ueberschusse zugesetzte Methyljodid auf dem Wasserbade und schüttelt den Rückstand mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt zunächst ein Oel zurück, welches über Schwefelsäure allmählich zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man den in weissen Nadeln krystallisirenden, bei 45° schmelzenden Anisalkohol.

497. Ernst Bornemann: Notiz über die Skraup'sche Chinolinsynthese.

[Aus dem Berliner Univ.-Laborat. I. No. DCLXI.]

(Eingegangen am 10. August.)

Bei Anwendung der Skraup'schen Chinolinsynthese auf die isomeren Nitraniline gelang es La Coste, aus dem Ortho- und Paranitranilin[1]) die entsprechenden Nitrochinoline zu gewinnen, während das Metanitranilin ein abweichendes Verhalten zeigte. Dasselbe bildet, gleich dem *m*-Phenylendiamin[2]), beim Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure Phenanthrolin, $C_{12}H_8N_2$, und in geringer Menge Oxyphenanthrolin. La Coste fand es zwar auffallend, dass die Nitrogruppe nur in der Metastellung befähigt wäre, Phenanthrolin zu bilden, konnte jedoch Ortho- und Paranitranilin trotz speciell zu diesem Zweck angestellter Versuche nicht in die entsprechenden Phenanthroline überführen. Bei Darstellung grösserer Mengen *p*-Nitrochinolins mittelst dieser Reaction ist es mir gelungen, eine kleine Quantität, aus 50 g *p*-Nitranilin circa 2.5 g, des Pseudophenanthrolins zu isoliren, eine Base, die schon von Skraup und Vortmann[3]) aus reinem *p*-Phenylendiamin durch Kochen mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure dargestellt worden ist.

Die Stellung der Nitrogruppe ist demnach für die Bildung von Phenanthrolinen nicht Ausschlag gebend, und man kann wohl annehmen, dass auch *o*-Nitranilin in gleicher Weise reagiren werde.

Die Eigenschaften des von mir aus *p*-Nitranilin gewonnenen Körpers stimmen mit denjenigen des von Skraup und Vortmann aus reinem *p*-Phenylendiamin erhaltenen Pseudophenanthrolins vollständig überein. Er zeigt denselben Schmelzpunkt 173°, dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, d. h. er ist in Alkohol, Chloroform, heissem Wasser und verdünnten Säuren leicht, in Aether, kaltem Benzol und kaltem Wasser schwer löslich, giebt das characteristische Chromat und Platinat und bildet mit Wasser gleichfalls ein in dicken Nadeln krystallisirendes, äusserst leicht verwitterndes Hydrat.

Das Platinsalz, $C_{12}H_8N_2(HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$, verlangt 30.67 pCt. Platin; gefunden wurden 30.66 pCt.

Die Isolirung dieser Base aus dem bei der Darstellung von *p*-Nitrochinolin erhaltenen Reactionsproduct bietet keine besondere Schwierig-

---

[1]) La Coste, Diese Berichte XVI, 669.

[2]) Skraup und Vortmann, Monatshefte für Chemie 3, 570; Diese Berichte XV, 2378.

[3]) Skraup und Vortmann, Monatshefte für Chemie 4, 569; Diese Berichte XVI, 2520.

keit. Nachdem das Reactionsproduct aus siedendem Wasser umkrystallisirt worden ist, wird es in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und das *p*-Nitrochinolin aus der abfiltrirten, fast farblosen Lösung durch Wasser gefällt. Beim Erkalten der eingeengten Mutterlauge fällt noch etwas *p*-Nitrochinolin, welches entfernt wird. Aus der nunmehr resultirenden Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit das Hydrat des Pseudopheuanthrolins in gefärbten, dicken Nadeln aus, die sich in alkoholischer Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärben lassen.

498. W. Markwald: Ueber das Methylthialdin.

[Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium zu Berlin No. DCLXII.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einigen Wochen[1]) habe ich der Gesellschaft von der Darstellung des gewöhnlichen Thioacetaldehydes Mittheilung gemacht und die Beobachtung erwähnt, dass dieser, wie er mit Ammoniak Thialdin liefert, so auch mit anderen Aminen analoge Verbindungen einzugehen scheine. Ich habe nunmehr das Product der Einwirkung des Methylamins auf Thioacetaldehyd eingehender studirt.

Versetzt man den rohen Thioaldehyd, wie er beim Sieden der wässrigen Rhodanthialdinlösung übergeht, mit einer wässrigen Lösung von Methylamin, so bildet sich unter starker Erwärmung ein farbloses Oel, welches beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Substanz, die aus Alkohol in 1—2 cm langen Nadeln krystallisirt, schmilzt bei 79°. Durch die Analyse wurde die Zusammensetzung $C_7H_{15}NS_2$ erwiesen:

	Berechnet	Gefunden
C	47.46	47.42 pCt.
H	8.49	8.47 »
S	35.69	36.16 »
N	8.10	7.91 »

Es liegt also, wie zu erwarten war, das Methylthialdin vor. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol wenig, in heissem sowie in Aether sehr leicht löslich und zeigt in Lösung schwach alkalische Reaction. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unter

[1]) Diese Berichte XIX, 1826.

theilweiser Zersetzung, während es, für sich erhitzt, vollständig zerfällt. Mit Säuren bildet es fast durchweg sehr leicht lösliche Salze, die sich beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösungen auf dem Wasserbade zersetzen. Das salzsaure Salz wird daher am leichtesten durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten, wobei es sich in kleinen, weissen, mikroskopischen Nadeln ausscheidet, die an der Luft zerfliesslich und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. — Die Chlorbestimmung ergab:

Ber. für $C_7H_{16}NS_2Cl$		Gefunden
Cl	16.59	16.47 pCt.

Die Lösung des Salzes, welche saure Reaction zeigt, giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit Kupfersulfat einen schwach blauen, mit Platinchlorid einen braungelben, viel Schwefelplatin enthaltenden Niederschlag, und mit Rhodankalium ein farbloses Oel, das innerhalb weniger Minuten zu einer krystallinischen Masse erstarrt; dieselbe lässt sich aus Alkohol in langen, rhombischen Säulen krystallisirt erhalten, die bei 120° schmelzen. Das Verhalten der Verbindung liess keinen Zweifel, dass das rhodanwasserstoffsaure Salz des Methylthialdins vorlag, wie auch die Stickstoffbestimmung bestätigte:

Ber. für $C_8H_{17}N_2S_3$		Gefunden
N	11.80	11.86 pCt.

Es schien von Interesse, die Zersetzungsproducte dieses Salzes in derselben Weise zu untersuchen, wie dies früher mit dem rhodanwasserstoffsauren Thialdin geschehen war. Es ergab sich, dass beim Kochen des Salzes in wässriger Lösung ebenfalls γ-Trithioaldehyd und Dithioaldehydisosulfocyanwasserstoffsäure entstehen, die als Zersetzungsproducte des Rhodanthialdins in der oben erwähnten Abhandlung von mir beschrieben sind; diese neue Verbindung scheint sehr für die Richtigkeit der dort angenommenen Constitutionsformeln beider Verbindungen zu sprechen, da man bei Annahme anderer Constitutionsformeln erwarten müsste, dass mindestens einer der beiden Körper bei der Zersetzung des Rhodanmethylthialdins um eine Methylgruppe reicher resultiren werde.

Da sich das Methylamin dem Thioaldehyd gegenüber ganz analog wie das Ammoniak verhielt, so lag der Versuch nahe, das Methylthialdin auf eine ähnliche Weise darzustellen, wie Liebig und Wöhler das Thialdin erhalten hatten. Flückiger[1]) hatte bereits versucht, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung einer Verbindung von Methylamin und Acetaldehyd das Methylthialdin darzustellen, hatte indessen nur ein Oel von basischem Charakter erhalten,

[1]) Viertoljahrschr. f. Pharm. V, 215.

welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, und dessen Studium er daher aufgab. Obwohl ich anfangs kein besseres Resultat erhielt als der genannte Forscher, so gelang es schliesslich doch, die Verhältnisse und Bedingungen aufzufinden, unter denen sich das Methylthialdin auf dem angedeuteten Wege mit Sicherheit in der gewünschten Reinheit und Krystallisationsfähigkeit bildet.

Versetzt man eine 10procentige, wässrige Aldehydlösung unter Abkühlung mit einem kleinen Ueberschuss concentrirter Methylaminlösung und leitet in die klare Flüssigkeit einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff ein, so beginnt dieselbe sich alsbald zu trüben und scheidet langsam ein Oel aus, das innerhalb weniger Stunden erstarrt und, darauf aus Alkohol umkrystallisirt, prächtige Nadeln von Methylthialdin in fast quantitativer Ausbeute ergiebt. Die Darstellung des Methylthialdins wurde in dieser Weise wiederholt und stets mit dem gewünschten Erfolge vorgenommen, doch genügte die geringste Abänderung der Bedingungen, um statt der Krystalle ein Oel zu erhalten, dass durch kein Reinigungsmittel und selbst nicht mit Hilfe wohl ausgebildeter Krystalle von Methylthialdin zum Erstarren gebracht werden konnte, obwohl es in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Methylthialdin entsprach.

Die Bildung des Methylthialdins in der hier beschriebenen Weise und seine Eigenschaften schienen mit einer älteren Beobachtung des Hrn. Prof. A. W. Hofmann [1]) in Widerspruch zu stehen, auf welche mich dieser aufmerksam machte. Derselbe hatte bei der Behandlung des Thialdins mit Jodmethyl das jodwasserstoffsaure Salz einer quartären Base erhalten, der er die durch die Analyse bestätigte Zusammensetzung $C_7H_{15}NS_2HJ$ zuschrieb. Da die Eigenschaften dieser Verbindung sich mit denen der neuen keineswegs deckten, letztere vielmehr als eine quartäre Base nicht angesehen werden konnte, so wurde ich durch Hrn. Prof. Hofmann veranlasst, die von ihm erhaltene Verbindung genauer zu untersuchen. Ich erhielt dieselbe in der an der citirten Stelle beschriebenen Weise dadurch, dass Thialdin in einem Gemisch von gleichen Volumen Jodmethyl und Aether gelöst und 24 Stunden stehen gelassen wurde. Die röthlich gefärbten Krystalle, die sich aus der Lösung in reichlicher Menge ausgeschieden hatten, wurden aus Alkohol umkrystallisirt und so als eine weisse, in mikroskopischen Nadeln krystallisirte Substanz erhalten, die sich in Wasser nicht ganz leicht und erst beim Erwärmen vollständig löste. Während nun Hr. Prof. Hofmann angiebt, dass sich aus dieser wässrigen Lösung beim Versetzen derselben mit viel concentrirter Alkalilösung das jodwasserstoffsaure Salz der quartären Base unverändert abschied, beobachtete ich, dass schon auf Zusatz einiger Tropfen verdünnten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 103, 93.

Alkalis ein Niederschlag eintrat. Nach dem Abfiltriren wurde derselbe in heissem Alkohol gelöst, aus welchem beim Erkalten nahezu reines Methylthialdin auskrystallisirte, während sich aus der Mutterlauge auf Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Salzsäure chlorwasserstoffsaures Thialdin abschied.

Das schwach alkalische Filtrat wurde nun mit viel concentrirter Kalilauge versetzt, um das etwa noch in der Lösung gebliebene Salz der quartären Base abzuscheiden. In der That trat allmählich eine Trübung ein, gleichzeitig machte sich indessen starker Aldehydgeruch bemerkbar, und es fand eine vollkommene Zersetzung statt. Obwohl also das jodwasserstoffsaure Salz einer quartären Base aus der Lösung nicht abgeschieden werden konnte, so scheint sich doch ein solches in der Lösung zu befinden.

Nach alledem ist es wahrscheinlich, dass die Einwirkung des Jodmethyls auf das Thialdin nur zum Theil zur Bildung von jodwasserstoffsaurem Methylthialdin führt, während sie theilweise nach der folgenden Gleichung vor sich geht:

$$2C_6H_{13}NS_2 + 2CH_3J = C_6H_{13}NS_2J + C_7H_{15}NS_2CH_3J,$$

so dass sich neben jodwasserstoffsaurem Thialdin das Jodmethylat des Methylthialdins bildet. Es mag daran erinnert werden, dass diese unerwünschte Nebenreaction bei der Darstellung der Amine durch die Einwirkung der Jodalkyle auf Ammoniak sehr häufig eintritt.

Mit dieser Annahme lassen sich übrigens auch die von Hrn. Prof. Hofmann angegebenen Analysenresultate wohl vereinbaren, da ein Gemisch äquivalenter Mengen des jodwasserstoffsauren Thialdins und Dimethialdins bei der Analyse dieselben Zahlen ergeben muss, wie eine Verbindung von einem Molekül Thialdin mit einem Molekül Jodmethyl.

Um die im Vorstehenden ausgesprochene Annahme zu prüfen, untersuchte ich die Einwirkung des Jodmethyls auf das Methylthialdin. Eine Lösung dieser Substanz in einem Gemisch von gleichen Theilen Jodmethyl und Aether 1—2 Tage stehen gelassen, scheidet eine reichliche Menge rothgefärbter Krystalle ab, die, in siedendem, absolutem Alkohol gelöst, auf Zusatz von wasserfreiem Aether als weisses Krystallpulver niederfallen. Die Analyse ergab, dass die Substanz das erwartete, jodwasserstoffsaure Dimethylthialdin war.

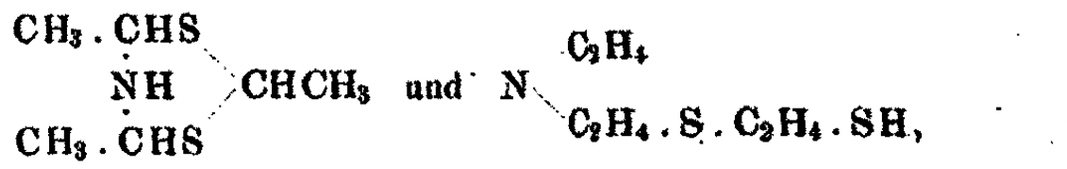
Ber. für $C_8H_{18}NS_2J$		Gefunden
C	30.09	29.78 pCt.
H	5.64	5.69 »

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und seine Lösung wird durch verdünntes Alkali nicht verändert. Auf Zusatz von viel concentrirter Alkalilösung dagegen fiel eine weisse, krystallinische

Masse nieder, die sich indessen fast augenblicklich unter Auftreten von Aldehydgeruch in eine braune Masse umwandelte. Mit Silberoxyd versetzt, zerfällt das jodwasserstoffsaure Dimethylthialdin vollständig unter Bildung von Schwefelsilber, so dass es nicht gelingt die freie Base abzuscheiden.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit einer concentrirten Barytlösung und erwärmt langsam, so scheidet sich unter Auftreten von schwachem Aldehydgeruch ein gelbbraun gefärbter Niederschlag ab, dem mittelst Salzsäure Methylthialdin entzogen werden kann. Diese Beobachtung bestätigt, dass in der That das jodwasserstoffsaure Dimethylthialdin zu dem Methylthialdin in derselben Beziehung steht, wie das Tetramethylammoniumjodid zum Trimethylamin.

Durch diese Erkenntniss, die gleichzeitig beweist, dass das Methylthialdin eine tertiäre, das Thialdin eine secundäre Base ist, wird die Frage der Constitution des Thialdins ihrer Lösung erheblich näher gebracht. Denn wenn durch die Arbeiten Guareschi's[1]) bewiesen ist, dass die einzig discutirbaren Constitutionsformeln des Thialdins die folgenden sind:



so ist nunmehr nur die erste dieser Formeln dem Thialdin zuzuschreiben, welche auch schon früher von Erlenmeyer[2]), Wislicenus[3]), Erikson[4]) u. A. als die wahrscheinlichste angenommen wurde.

499. R. F. Ruttan: Trimethyldiäthylamidobenzol.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXIII.]
(Eingegangen am 14. August.)

Im Jahre 1872 machte A. W. Hofmann die Entdeckung, dass die halogenwasserstoffsauren Salze der secundären, tertiären und quaternären Aniline bei hohen Temperaturen durch Wanderung der aliphatischen Gruppen aus dem Amidrest in den Benzolkern eine Umlagerung in die Salze der isomeren primären Basen erleiden. So wird beispielsweise das Jodhydrat des Methylanilins in das Jodhydrat des Toluidins verwandelt: $C_6H_5NHCH_3 . HJ = C_6H_4(CH_3)NH_2 . HJ$.

[1]) Gazetta Chimica 9, 75; Diese Berichte XI, 1692.
[2]) Lehrb. d. organ. Chem. 1867, 309.
[3]) Lehrb. d. organ. Chem. 420 und 424. [4]) Bull. soc. chim. 38, 129.

Diese Reaction hat sich seitdem in der chemischen Industrie eingebürgert und wird besonders in den Werkstätten der Berliner Actiengesellschaft für Anilinfabrikation im grossen Maassstabe zur Darstellung des Pseudocumidins angewandt. Durch die nämliche Reaction hat Hofmann vor Kurzem aus der letztgenannten Verbindung einen interessanten Körper, das Pentamethylanilin, bereitet, das ist das erste Homologe des Anilins, in welchem sämmtliche Wasserstoffatome des Phenylrestes durch aliphatische Gruppen ersetzt sind [1]).

Es ist bekannt, dass diese Wanderung aus der Seitenkette in den Benzolkern keineswegs auf die Methylgruppe beschränkt ist. Hofmann selber hat gezeigt, dass die Phenylgruppe des Anilins in analoger Weise äthylirt und amylirt werden kann [2]).

Es schien von Interesse festzustellen, bis zu welchem Grade eine solche Einführung anderer Radicale durch das Vorhandensein von Methylgruppen im Phenylreste des Anilins beeinflusst wird. In dieser Absicht habe ich das Pseudocumidin der Einwirkung des Aethylalkohols unterworfen, wobei primäres Trimethyldiäthylanilin, $C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2NH_2$, zu erwarten war. Der erste Schritt zur Darstellung dieser Verbindung war die Gewinnung des Diäthylcumidins. Hierzu wurde das getrocknete salzsaure Cumidin 4 Stunden lang mit etwas mehr als der theoretischen Menge Aethylalkohols im geschlossenen Rohre bei 120 — 130° digerirt.

Das Product bestand aus salzsaurem, äthylirtem Cumidin und aus etwas bei der Reaction entstandenem Aether. Auf Zusatz von überschüssiger Natronlauge stiegen das äthylirte Cumidin und der Aether auf die Oberfläche und konnten leicht abgeschieden werden. Durch Destillation wurde der Aether sofort entfernt, während die Base bei 220 — 230° überging.

Es ist bemerkenswerth, dass diese Methode der Aethylirung beim Cumidin bessere Resultate liefert, als wenn man die Base in der üblichen Weise mit dem Haloïdester behandelt und die secundäre Base mit Alkali abscheidet. Ferner wird der kostspielige Aufwand an Jod vermieden.

Das Gemisch der secundären und tertiären Basen wird mit dem gleichen Gewicht Aethyljodid in Röhren eingeschlossen und nunmehr 8—10 Stunden lang auf 260° und 280° erhitzt. Bei gelungenen Versuchen bildet der Röhreninhalt nach dem Erkalten eine tiefrothe, kleisterartige Masse, welche sich nicht ausgiessen lässt. Sie besteht aus einem Gemisch der Salze der neuen Base und anderer Amine mit einer Beimengung flüssiger Kohlenwasserstoffe und harziger Materien.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1821.
[2]) Diese Berichte V, 720.

Die Kohlenwasserstoffe wurden mit Wasserdampf abgeblasen und die wässerige Lösung des Rückstandes filtrirt. Das auf Zusatz von Alkali auf der Oberfläche sich abscheidende, basische Oel wurde alsdann einer fractionirten Destillation unterworfen und der bei 286 bis 290° übergehende Antheil mit Salzsäure übergossen. Es krystallisirt ein Salz in Nadelnbüscheln aus, welches in kaltem Wasser gar nicht, in heissem sehr wenig, in Alkohol jedoch ganz leicht löslich ist. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren war das Salz rein und erwies sich als salzsaures Trimethyldiäthylamidobenzol

$$[C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2]NH_2 . HCl,$$

welches folgende Werthe verlangt:

	Theorie	Versuch I.	II.	III.
C	67.02	66.76	—	—
H	9.65	9.72	—	—
Cl	15.68	—	15.6	15.57.

Die freie Base bildet ein Oel, während das Pentamethylamidobenzol fest ist. Sie siedet zwischen 286—290° und besitzt das specifische Gewicht 0.971. Anfangs farblos, wird sie beim Stehen an der Luft dunkel und zähflüssig.

Das Chlorhydrat giebt kein gut krystallisirendes Platindoppelsalz; mit Palladiumchlorid hingegen entstehen schöne, grüne, federartige Krystalle des Palladiumdoppelsalzes.

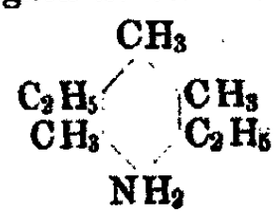
Die essigsauren und schwefelsauren Salze der Base sind sehr löslich und krystallisiren in Nadeln. Das Oxalat ist sehr schwer löslich und bildet quadratische Prismen. Das Acetylderivat

$$[C_6(CH_3)_3(C_2H_5)_2]NHC_2H_3O$$

wird leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid erhalten, krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln und schmilzt bei 182°.

Dass die vorliegende Base ein primäres Amin ist, wurde durch die Hofmann'sche Isonitrilreaction mit Chloroform und Alkali nachgewiesen.

Nach den Untersuchungen Fröhlich's[1]) nehmen die Methylgruppen des Pseudocumidins die Stellungen 2, 4 und 5 ein, wenn die Amidogruppe bei 1 steht. Für die beiden Aethylgruppen in dem vor mir beschriebenen Derivate bleiben also nur noch die zwei Stellen (3 u. 5) übrig, folglich ist seine Constitution die folgende:



[1]) Diese Berichte XVII, 2573.

500. Karl Loewy: Ueber neue Benzolderivate aus Succinylobernsteinäther.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

Bereits in einer früheren Notiz[1]) haben Herr Prof. Hantzsch und ich über ein Oxydationsproduct des sogenannten Chinonhydrodicarbonsäureäthers berichtet, welcher inzwischen durch v. Baeyer[2]) als Dioxyterephtalsäureäther erkannt worden ist. Wir erhielten diese Substanz durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine ätherische Lösung von Dioxyterephtalsäureäther und haben nachgewiesen, dass sie als Dioxychinondicarbonsäureäther oder Dioxychinonterephtalsäureäther, $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$, aufzufassen ist.

In dieser zweiten Mittheilung sei noch über mehrere zum Theil nicht uninteressante Derivate dieses Körpers berichtet.

Bei erneutem Suchen nach einer ausgiebigen und weniger umständlichen Darstellungsmethode des Dioxychinonterephtalsäureäthers aus Dioxyterephtalsäureäther hat es sich gezeigt, dass man am besten in alkoholischer Lösung, im übrigen aber ganz auf die früher beschriebene Weise arbeitet. Wird Dioxyterephtalsäureäther mit der dreissigfachen Menge absoluten Alkohols versetzt und salpetrige Säure so lange eingeleitet, bis alles in Lösung gegangen ist, so scheidet sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure Dioxychinonterephtalsäureäther in Form von langen Nadeln aus, die sich zu schönen Drusen vereinigen. Bei diesem Verfahren beträgt die Ausbeute 32—35 pCt., doch empfiehlt es sich, nicht mehr als etwa 25 g in Verwendung zu bringen.

Die Salze des Aethers von der Formel $C_6O_2(OMe)_2(COOC_2H_5)_2$ wurden schon in der ersten Mittheilung beschrieben; jedoch gelang es trotz vielfacher Versuche nicht, die freie Dioxychinonterephtalsäure zu erhalten. Der Aether ist im kalten Wasser unverändert löslich; beim Kochen findet unter Abscheidung von Humussubstanzen lebhafte Kohlensäureentwicklung statt. Auch überschüssige Alkalien wirken in der Kälte nur salzbildend und nicht verseifend; — in der Wärme aber und zwar besonders leicht mit Natronlauge, entsteht nun allerdings ein unten zu beschreibendes Salz, das der Dioxychinonterephtalsäure angehört, aber auch aus diesem ist die Säure nicht zu isoliren. Mineralsäuren greifen nämlich das Salz in der Kälte nicht an, beim Kochen dagegen zersetzen sie es unter Kohlensäureabspaltung. Es erübrigte also nur noch der Versuch, aus der freien Dioxyterephtalsäure durch Oxydation die Dioxychinonterephtalsäure zu ge-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 26.

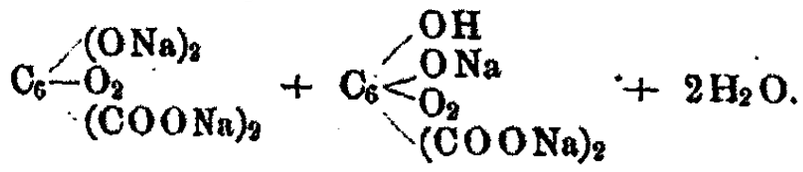
[2]) Diese Berichte XIX, 428.

winnen; indess resultirte auch hier nicht die zu erwartende Säure, sondern es entstand merkwürdigerweise

Nitranilsäure, $C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2$.

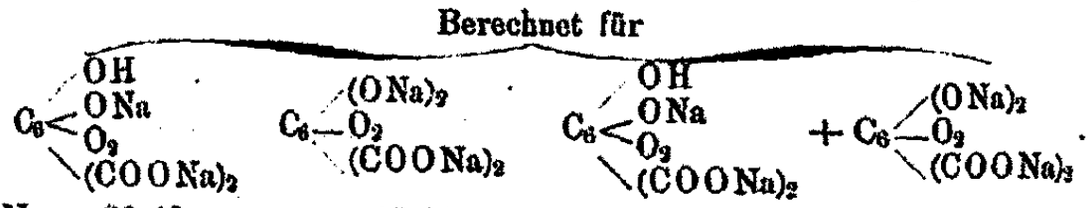
Nach Einleiten von salpetriger Säure in eine ätherische Lösung der Dioxyterephtalsäure bis zur Lösung derselben, freiwilliger Verdunstung bis zur Syrupdicke und nachherigem vorsichtigen Zusatz von Wasser fiel ein gelbes, stickstoffhaltiges, mikrokrystallinisches Pulver aus, das seinen Eigenschaften nach, sowie in Folge einer krystallographischen Bestimmung seines schwer löslichen Kalisalzes mit der zuerst von R. Nietzki [1]) beschriebenen Nitranilsäure identificirt wurde. Auch Herrmann [2]) gelangte schon zur Nitranilsäure, indem er ebenfalls die Dioxyterephtalsäure (seine Chinonhydrodicarbonsäure) mit concentrirter rother, rauchender Salpetersäure oxydirte. Es war also wahrscheinlich in beiden Fällen die zuerst gebildete Dioxychinonterephtalsäure, $C_6O_2(OH)_2(COOH)_2$, unter Kohlensäureentwicklung zersetzt worden und dann in Nitranilsäure, $C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2$, übergegangen.

Schlugen somit alle Versuche zur Gewinnung der Dioxychinonterephtalsäure fehl, so existirt doch ein Salz derselben. Wird der Dioxychinonterephtalsäureäther in schwach alkalischer Lösung gekocht und dann mit concentrirter Natronlauge versetzt, so fällt stets ein in Wasser schwer lösliches amorphes Pulver, welches in Folge einer ganzen Reihe von Analysen, die zum Theil von Proben verschiedener Darstellung stammten, aufzufassen ist als ein allerdings etwas eigenthümlich zusammengesetztes abnormes, basisches Natriumsalz der Dioxychinonterephtalsäure:



Das Salz giebt bei 125° sein Krystallwasser ab.

	Berechnet nach obiger Formel	Gefunden I.	II.	III.
H_2O	5.57	5.07	5.43	5.66 pCt.

	Berechnet für 		
Na	23.48	29.11	26.29 pCt.
C	32.65	30.38	31.51 »
H	0.34	—	0.17 »

[1]) Diese Berichte X, 2147.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 229, 306 ff.

	Gefunden						
Na	25.26	25.68	26.29	26.38	27.71	27.53	26.76 pCt.
C	—	—	—	—	—	31.65	31.64 »
H	—	—	—	—	—	1.23	1.51 »

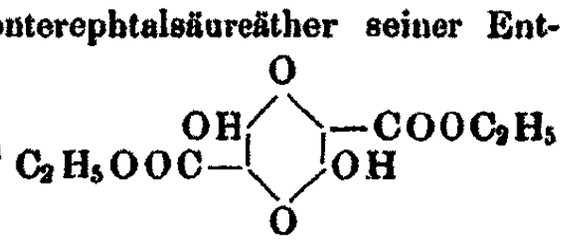
Stimmen die verschiedenen Analysen auch nichts weniger als scharf, so bestätigen sie doch wenigstens die Ansicht, dass das Salz wesentlich ein Gemisch des einfach- und zweifachbasischen Salzes zu gleichen Molekülen ist. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich und giebt mit den meisten Metallsalzen orangegelbe bis braune, ganz unlösliche, gelatinöse Niederschläge. Die Analysen einiger derselben liessen aber nicht auf constante Zusammensetzung schliessen. Auch der Versuch, ein normales Natriumsalz der Säure aus dem neutralen Salz des Aethers durch Kochen desselben mit Wasser darzustellen, misslang. Zwar tritt jedenfalls hierbei die Verseifung ein; denn die Farbe des Salzes schlägt von Hellgelb in Orange um, indess scheidet sich auch hier nur das oben erwähnte basische Natriumsalz ab. Das Kalisalz verhält sich ganz ähnlich, ist aber im Wasser leichter löslich, daher zur Analyse nicht geeignet. Dasselbe gilt vom Ammonsalz.

Dioxychinon, $C_6O_2(OH)_2H_2$.

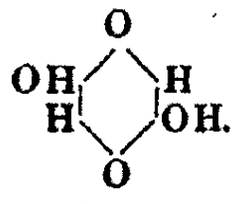
Wenn alle Versuche zur Darstellung der freien Säure fehlschlugen, so lag der Grund darin, dass dieselbe äusserst leicht in Kohlensäure und Dioxychinon zerfällt.

$$C_6O_2(OH)_2(COOH)_2 = 2CO_2 + C_6O_2(OH)_2H_2.$$

Nachdem nun dem Dioxychinonterephtalsäureäther seiner Entstehung entsprechend, die Constitution



zukommen muss, so folgt daraus, dass das aus diesem resultirende Dioxychinon auch die Hydroxylgruppen in der Parastellung enthält, demnach folgende Constitution besitzt:



Zu seiner Darstellung verfährt man am besten folgendermaassen: das basische Natriumsalz der Dioxychinonterephtalsäure wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen und gekocht, wodurch es unter Kohlensäureabspaltung mit dunkelbrauner Farbe in Lösung geht. Beim Erkalten scheiden sich nach kurzer Zeit schwarzbraune Kry-

stalle von Dioxychinon ab, welche sogleich abfiltrirt werden. Die Mutterlauge zersetzt sich alsbald unter Abscheidung von humusartigen Flöckchen und Häutchen.

Die Analyse stimmte auf die Formel $C_6H_4O_4$.

	Ber. für $C_6H_4O_4$	Gefunden
C	51.43	51.05 pCt.
H	2.85	3.27 »

Paradioxychinon bildet sehr kleine schwarzbraune Krystalle, die stets zu mehr oder minder grossen warzenförmigen Gruppen vereint sind. Es ist in Wasser und Aether äusserst schwer löslich, leichter in Alkohol mit tief rother, in Natron und Ammoniak mit hellgelber Farbe. Es schmilzt beim Erhitzen bis 180° noch nicht, bei höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Zersetzung in Form ganz kleiner, gelber Blättchen. In alkalischer Lösung zersetzt es sich langsam unter Ausscheidung von humusartigen Substanzen. Seine neutrale Lösung giebt mit alkalischen Erden in Wasser leicht lösliche Salze, mit den Schwermetallen gelatinöse, meist orange gefärbte Fällungen, und nur mit Zinnchlorür ein weisses, im Ueberschuss des letzteren lösliches Zinnsalz. Die orangefarbenen Quecksilberoxydul- und Silbersalze werden schon beim gelinden Erwärmen schwarz.

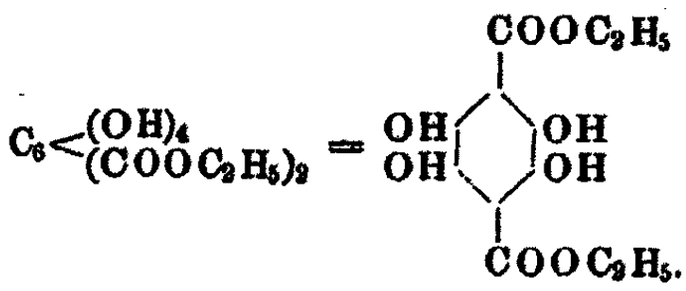
Um auf ein bekanntes Chinonderivat zu stossen, wurde versucht, ob dieses Dioxychinon durch Chlorirung vielleicht in ein Dichlordioxychinon überzuführen wäre, welches mit der bekannten Chloranilsäure hätte verglichen werden können. Uebergiesst man Dioxychinon mit Wasser, so dass ein Theil gelöst wird, der grössere Theil suspendirt bleibt und leitet Chlor ein, so erkennt man allerdings durch die Entfärbung der wässrigen Lösung, dass eine Reaction stattgefunden hat. Nach Extraction der Lösung mit Aether und Abdunsten desselben gelangt man indess zu einem gelben, stechend riechenden Oel, nicht aber zu einem jedenfalls krystallisirten Dichlordioxychinon. Von der weiteren Untersuchung dieses Zersetzungsproductes musste wegen der geringen Ausbeute an Dioxychinon Abstand genommen werden.

Einwirkung von schwefeliger Säure auf Dioxychinonterephtalsäureäther.

Wird in eine schwach alkalische Lösung von Dioxychinonterephtalsäureäther schwefelige Säure eingeleitet, so färbt sich allmählich die ursprünglich dunkelrothe Lösung hellgelb, indem zugleich die Ausscheidung brauner Kryställchen beginnt. Nachdem man das Einleiten von schwefeliger Säure unterbrochen hat, scheiden sich feine gelbe Nadeln ab; auch der braune Zwischenkörper, der vielleicht ein Chinhydronproduct darstellt, wird langsam in ebensolche

gelbe Nadeln verwandelt. Abfiltrirt, ausgewaschen und aus Chloroform umkrystallisirt, scheidet sich der Körper in Form schöner goldglänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 178° ab. Die Analyse erwies denselben als

Tetraoxyterephtalsäureäther,



	Berechnet für $C_{12}H_{14}O_8$	Gefunden I.	II.	III.
C	50.36	50.44	50.54	50.41 pCt.
H	4.89	5.47	5.18	5.17 »

Im Wasser, Alkohol und Aether ist derselbe selbst in der Siedehitze sehr schwer löslich, am leichtesten löst er sich in heissem Chloroform. Auch dieser Ester bildet Salze, indess sind dieselben im Gegensatz zu denen des Dioxychinonterephtalsäureäthers sehr unbeständig. Er ist in kalten Alkalien und Ammoniak löslich und kann aus dieser Lösung durch sofortiges Ansäuern fast vollständig unverändert gefällt werden, wie der bei ca. 174° liegende Schmelzpunkt derartiger Producte beweist. Neutralisirt man die alkalische Lösung rasch mit Essigsäure, so erhält man mit Metallsalzen leicht veränderliche Niederschläge, welche jedenfalls als Salze des Esters anzusehen sind. Charakteristisch ist das im ersten Augenblick weisse, aber rasch sich schwärzende Silbersalz, sowie das in Form perlmutterglänzender Nädelchen ausfallende Quecksilberoxydulsalz, das ebenfalls bald unter Bräunung zersetzt wird. Beim Uebergiessen des Aethers mit Natriumäthylat wird derselbe, wie man mit blossem Auge erkennen kann, in ein Gemenge eines grünen und gelben Salzes verwandelt; ersteres leitet sich jedenfalls vom Ester, letzteres von der Säure ab; denn beim Erwärmen geht auch der grün gefärbte Niederschlag in das gelbe Salz über. Auch die Lösung des Aethers in alkalischen Flüssigkeiten, welche wie oben erwähnt, anfänglich noch Salze des Esters enthält; wird schon in der Kälte ziemlich rasch, augenblicklich aber beim Kochen zersetzt. Hierbei entsteht bei Anwendung von überschüssigem Natron ein ähnliches basisches Salz der Tetraoxyterephtalsäure, wie aus der Dioxychinonterephtalsäure, doch konnte wenigstens ausserdem noch das neutrale Salz der Säure erhalten werden.

Neutrales Natriumsalz, $C_6(OH)_4(COONa)_2$.

Wird reiner Tetraoxyterephtalsäureäther so lange in kalte verdünnte Natronlauge eingetragen, als er sich darin noch löst, so scheidet die Flüssigkeit allmählich ein gelbes, gut krystallisirtes Salz ab, dessen Menge erst nach mehrstündigem Stehen nicht mehr zunimmt. Dasselbe ist in Folge seines Natriumgehaltes das neutrale Natriumsalz der Säure und nachweislich wasserfrei.

	Ber. für $C_8H_4O_8Na_2$	Gefunden
Na	16.78	16.61 pCt.

Das Salz krystallisirt in Prismen und ist, obgleich es sich auch unter dem Mikroskope als vollständig einheitlich erweist, doch im Wasser nur unter Zurücklassung eines orangegelb gefärbten Pulvers partiell mit tiefrother Farbe löslich. — Der Rückstand ist das anschliessend zu besprechende basische Natriumsalz der Säure; die Lösung enthält daher jedenfalls im ersten Augenblick ein saures Salz, giebt jedoch mit Metallsalzen dieselben Fällungen, welche später beim Tetraoxybenzol beobachtet wurden, so dass man hiernach annehmen muss, dass dieses saure Salz der Säure sogleich weiter in Kohlensäure und in ein Salz des Tetraoxybenzols zerfallen ist. Es scheiterten wegen dieses Verhaltens die Versuche, aus diesem Natriumsalz andere neutrale Salze der Säure durch Doppelzersetzungen zu erhalten. Dagegen bildet sich mit derselben Leichtigkeit wie aus dem Dioxychinonterephtalsäureäther ein ähnlich zusammengesetztes

Abnormes, basisches Natriumsalz,

$C_6(OH)_3(ONa)(COONa)_2 + C_6(OH)_2(ONa)_2(COONa)_2 + 3H_2O$.

Wird Tetraoxyterephtalsäureäther in verdünnter Natronlauge gelöst und langsam mit concentrirter Natronlauge versetzt, so scheiden sich nach einigem Stehen zwei verschiedene Salze aus; das eine gelb gefärbt und etwas leichter im Wasser löslich, das andere von dunklerer Farbe und schwerer löslich. Beim Kochen wandelt sich auch das erstere — wohl das oben beschriebene neutrale Salz — vollständig in das letztere Salz um, welches in Folge seiner Analyse, analog dem abnormen Salz der Dioxychinonterephtalsäure, ein Gemenge von einfach- und zweifachbasischem Salz darstellt.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
H_2O	8.09	8.33 pCt.

Berechnet für

	$C_6\langle^{ONa}_{(OH)_3}_{(COONa)_2}$	$C_6\langle^{(ONa)_2}_{(OH)_2}_{(COONa)_2}$	$C_6\langle^{ONa}_{(OH)_3}_{(COONa)_2} + C_6\langle^{(ONa)_2}_{(OH)_2}_{(COONa)_2}$
Na	23.34	28.93	26.12 pCt.

Gefunden

Na	27.23 pCt.

Auch die Mutterlaugen von der Darstellung des neutralen Natriumsalzes enthalten noch ziemlich viel Tetraoxyterephtalsäure; denn auch diese geben beim Kochen mit überschüssigem Natron noch einen reichlichen Niederschlag dieses basischen Salzes, welches auch in seinen Eigenschaften dem betreffenden Salze der Chinondicarbonsäure vollständig gleicht. Weder aus dem Aether, noch aus einem der beschriebenen Salze konnte die freie Tetraoxyterephtalsäure gewonnen werden. Obgleich dieser Ester im Gegensatze zu dem der Chinondicarbonsäure ausserordentlich leicht verseift wird, so ist die freie Säure doch ebenso unbeständig wie jene. Gleichviel ob man die alkalische Lösung des Esters nach stattgefundener Verseifung ansäuert, oder das neutrale Natriumsalz in verdünnter kalter Salzsäure löst, oder das basische Salz mit kochender Säure behandelt — in der Kälte bleibt letzteres wohl in Folge seiner Schwerlöslichkeit intact — so entwickelt sich doch in allen Fällen Kohlensäure und man erhält statt Tetraoxyterephtalsäure im Sinne der Gleichung $C_8H_6O_8 = 2CO_2 + C_6H_4O_4$.

Tetraoxybenzol, $C_6(OH)_4H_2$.

Am besten gewinnt man dasselbe aus dem Tetraoxyterephtalsäureäther, wenn man denselben in verdünnter Natronlauge auflöst, die Lösung längere Zeit stehen lässt, eventuell ausgeschiedenes neutrales Salz abfiltrirt und in das Filtrat vorsichtig unter Kühlung mässig concentrirte Schwefelsäure einträgt. Man erhält es so in Gestalt gelber Krystallnädelchen vom Schmelzpunkt 148°.

	Berechnet für $C_6H_6O_4$	Gefunden
C	50.70	50.44 pCt.
H	4.23	4.65 »

Tetraoxybenzol löst sich ziemlich leicht in Wasser und Alkohol mit hellgelber Farbe; von Aether wird es schwieriger aufgenommen. In reinem Zustand ist es an sich und auch in Lösung durchaus luftbeständig, in saurer Lösung oder mit Eisenchlorid stehen gelassen, oxydirt es sich aber unter theilweiser Zersetzung, indem neben Dioxychinon humusartige Substanzen abgeschieden werden. Man erhält letzteres daher theilweise auch bei Zersetzung des basischen Natriumsalzes der Tetraoxyterephtalsäure mit kochender Schwefelsäure. Nachdem das Salz mit dunkelrother Farbe in Lösung gegangen ist, bilden sich allmählich bei Stehen an der Luft humusartige Substanzen in Gestalt dünner Häutchen an der Oberfläche, während die charakteristischen, warzenförmigen Krystallgruppen des Dioxychinons am Boden des Gefässes bemerkbar sind. Extrahirt man aber diese dunkelrothe Lösung sofort bis zur schwachen Gelbfärbung mit Aether, so erhält man nach Abdunsten des Aethers einen Rückstand, in dem

sich deutlich auch die gelben Nadeln des Tetraoxybenzols neben den fast schwarzen kugelförmigen Aggregaten des Dioxychinons unterscheiden lassen.

Die wässrige Lösung des Tetraoxybenzols reagirt sauer; mit Ammoniak neutralisirt, erzeugt sie mit Natrium-, Baryum-, Calcium-, Silber- und Zinksalzen orangefarbige, mit Quecksilberoxydulsalzen rothe, gelatinöse Niederschläge.

Besonders charakteristisch ist die intensiv rothe Fällung mit Zinnsalzen, die aber bald wieder verschwindet. Zur Untersuchung am besten geeignet erscheint das krystallinische Magnesiumsalz, welches aus ammoniakalischer Lösung des Tetraoxybenzols durch Magnesiumsulfat in der Kälte langsam, beim Kochen sofort als undeutlich krystallinisches Pulver ausfällt und in Folge der Analyse aufzufassen ist als ein

Saures Magnesiumsalz, $(C_6H_5O_4)_2Mg + 1^1/_2H_2O$.

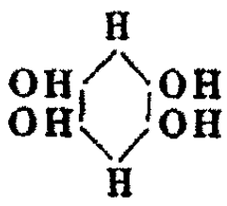
Bei 125° wird es wasserfrei.

Berechnet für $(C_6H_5O_4)_2Mg + 1^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	8.10	8.24 pCt.
Ber. für wasserfreies Salz		Gefunden
Mg	7.84	7.98 pCt.

Dasselbe Salz entsteht bemerkenswerther Weise aber auch bei Abwesenheit von Ammoniak durch freies Tetraoxybenzol und Bittersalzlösung.

Ber. für wasserhaltiges Salz		Gefunden
H_2O	8.10	7.97 pCt.
Ber. für wasserfreies Salz		Gefunden
Mg	7.84	7.66 pCt.

Zur Zeit ist dieses Tetraoxybenzol von den drei möglichen Isomeren das einzig bekannte und muss seiner Entstehung nach unzweifelhaft das symmetrische Derivat von der Constitution



darstellen, da es aus dem Tetraoxyterephtalsäureäther durch Ersatz seiner beiden in Parastellung befindlichen Carboxäthylgruppen durch Wasserstoff entstanden ist. Einige Abkömmlinge eines Tetraoxybenzols sind bereits von A. W. Hofmann [1]) erhalten worden; da diese indessen Abkömmlinge des Pyrogallols (1, 2, 3 Hydroxybenzols) sind, so muss denselben ein isomeres Tetraoxybenzol

---

[1]) Diese Berichte XI, 332.

zu Grunde liegen. Auch ein chlorirtes Tetraoxybenzol ist schon von Gräbe [1]) durch Reduction von Chloranilsäure dargestellt worden.

Stickstoffhaltige Producte aus Dioxyterephtalsäureäther.

Bei der Oxydation des Dioxyterephtalsäureäthers in ätherischer, nicht aber in alkoholischer Lösung zu Dioxychinonterephtalsäureäther wird, wie bereits in der ersten Mittheilung kurz erwähnt, bei zu frühzeitiger Unterbrechung des Einleitens von salpetriger Säure, ein stickstoffhaltiger Körper erhalten, der durch erneute Oxydation mit salpetriger Säure schliesslich auch in Dioxychinonterephtalsäureäther übergeführt werden kann. Dieses Zwischenproduct vom Schmelzpunkt 148° erhält man stets dann, wenn man das Einleiten von salpetriger Säure unterbricht, sobald sämmtlicher Dioxyterephtalsäureäther in Lösung gegangen ist. Beim Stehen scheidet sich ein schön gelbes krystallinisches Pulver aus, welches besonders dadurch charakterisirt ist, dass es sich in Alkalien mit intensiv violetter Farbe leicht auflöst, welche Färbung aber nach längerem Stehen an der Luft wieder verschwindet.

Die Analysen dieses Körpers liessen auf die Zusammensetzung $C_{24}H_{25}O_{16}N$ oder $C_{24}H_{23}O_{16}N$ schliessen.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_{24}H_{25}O_{16}N$	für $C_{24}H_{23}O_{16}N$	I.	II.	III.	
C	49.40	49.56	49.69	—	—	pCt.
H	4.28	3.96	4.40	—	—	»
N	2.40	2.41	—	2.60	2.54	»

Welcher der beiden Formeln der vorliegende Körper entspricht, wie man sich die Constitution desselben zu denken habe, bleibt zwar unentschieden; indess lässt er sich nach der ersten Formel einfach deuten als eine Verbindung von einem Molekül Dioxychinonterephtalāther $C_6O_2(OH)_2(COOC_2H_5)_2$ mit einem Molekül eines Chinon-Oximderivates $C_6O(NOH)(OH)_2(COOC_2H_5)_2$. Jedenfalls ist er ein chemisches Individuum, da die obigen Analysen von Material von verschiedener Darstellung stammen und der Schmelzpunkt constant bleibt; — ebenso steht er in naher Beziehung zum Dioxychinonterephtalsäureäther, da er schliesslich in denselben übergeht.

Die Auffindung dieses Zwischenproductes gab Veranlassung, die Darstellung von Oximkörpern durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Dioxychinonterephtalsäureäther zu versuchen, wobei freilich kein günstiges Resultat erreicht wurde. Löst man den Ester in Wasser oder Alkohol und versetzt mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, so fällt sofort ein gelber, sehr schwer löslicher Körper nieder.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 32.

Derselbe vermag aber weder für sich allein, noch bei Zusatz von Dioxychinonterephtaläther mit Alkalien die violette Farbenreaction zu geben und ist zufolge seines Stickstoffgehaltes wohl ein Gemisch des Mono- und Dioximkörpers:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_6\langle^{(OH)_2}_{(NOH)_2}_{(COOC_2H_5)_2}$	für $C_6\langle^{(OH_2)}_{O}_{NOH}_{(COOC_2H_5)_2}$	I.	II.	III.
N	8.91	4.68	7.47	7.58	7.83 pCt.

wobei freilich auffallend ist, dass auch diese unter einander übereinstimmenden Analysen von Proben verschiedener Herkunft, respective verschiedener Krystallisation stammen. Es wurde vorläufig von der Reindarstellung dieser Oximidoverbindungen abgesehen.

Die Einwirkung von Chlor auf einige der hier behandelten Körper hat zu erwähnenswerthen Resultaten geführt. Bereits Herrmann[1]) gelangte durch Einwirkung von Brom auf eine alkalische Lösung von Succinylobernsteinäther zu einem Gemisch bromirter Chinone, aus welchem Bromanil isolirt werden konnte. Ebenso erhält man ganz analog, indess viel glatter, Chloranil bei Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische oder wässrige Lösung von Dioxyterephtalsäure. Schon nach kurzem Einleiten fallen goldglänzende Blättchen nieder, die, in Wasser unlöslich, von verdünnter Kalilauge mit purpurrother Farbe aufgenommen werden und sublimirbar sind. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass dieses Product mit dem Chloranil identisch ist.

Aus Dioxychinon erhält man, wie erwähnt, unter denselben Bedingungen ein zur Untersuchung nicht sonderlich geeignetes Oel; ein sehr interessanter Körper ist dagegen das

Product der Einwirkung von Chlor auf Dioxychinonterephtalsäureäther.

Man übergiesst fein pulverisirten Dioxychinonterephtalsäureäther mit Wasser, so dass ein Theil desselben in Lösung geht, der andere zurückbleibt. Chlor entfärbt schon nach kurzer Zeit die rothe Lösung und verwandelt bei fleissigem Umrühren schliesslich die ganze Menge des fein suspendirten Aethers in eine grünlich weisse Masse. Durch Absaugen, Waschen, Abpressen am Thonteller und Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man schwach grün gefärbte, schöne, glänzende Prismen. Der Körper schmilzt bei 93° und siedet zwischen 248—250° unter sehr starker Zersetzung (Salzsäureentwicklung), ist mit Wasserdampf nur in geringem Maasse flüchtig und in Wasser nicht,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 306 ff.

leichter in kaltem Alkohol und Aether, am leichtesten in siedendem Alkohol löslich. Ammoniakalische Silberlösung vermag er nur schwach zu reduciren. Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien wird er unter merkwürdiger rotirender Bewegung zersetzt.

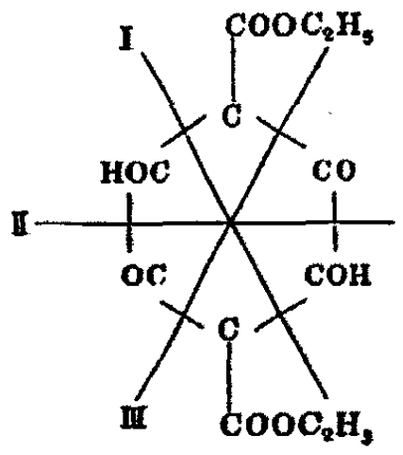
Die Analyse desselben stimmte auf die einfachste Formel $C_5H_6Cl_2O_3$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	32.45	32.74 pCt.
C	3.25	3.65 »
H	38.37	38.17 »

und seine Entstehung wird hiernach durch folgende empirische Gleichung wiedergegeben:

$$C_{12}H_{12}O_8 + 4Cl_2 + 2H_2O = 2C_5H_6Cl_2O_3 + 2CO_2 + 4HCl.$$

Da hierbei also aus einem Molekül des Dioxychinondicarbonäthers $C_6(OH)_2O_2(COOC_2H_5)_2$ zwei Kohlenstoffatome zu Kohlendioxyd oxydirt werden, während die Carboxäthylgruppen intact bleiben, so kann die Bildung dieses Körpers nur unter Sprengung des Benzolringes erfolgen. Nimmt man vorläufig für das Zersetzungsproduct die einfachste Formel $C_5H_6Cl_2O_3$ an, so zeigt ein Blick auf die Constitutionsformel des Dioxychinonterephtalsäureäthers (siehe unten), dass sich der Zerfall an drei verschiedenen Stellen des Moleküls vollziehen könnte, wie dies durch die mit I., II. und III. bezeichneten Spaltungsrichtungen angedeutet wird; ebenso, dass sowohl die in Form von CO als auch von C(OH) im Dioxychinonterephtalsäureäther vorhandenen Kohlenstoffatome als CO_2 austreten könnten.



Verfolgt man indess die einzelnen Phasen dieser durch Chlor und die Elemente des Wassers hervorgebrachten Umwandlungen für alle Möglichkeiten, so stösst man dennoch in jedem Falle, — gleichviel ob man zuerst das Wasser oder das Chlor reagiren lässt, — unter Berücksichtigung der Thatsache, dass der an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff durch elementares Chlor bei Anwesenheit von Wasser nie verdrängt wird, für den Körper $C_5H_6Cl_2O_3$ stets auf ein und dieselbe aufgelöste Formel, nämlich $CHO.CCl_2.COOC_2H_5$. Der-

selbe wäre hiernach als Halbaldehyd des Dichlormalonsäureesters, oder als Formyldichloressigäther zu betrachten.

Möglich wäre es freilich auch, dass er der doppelten Molekularformel entspräche; alsdann wären aus dem Benzolring nur zwei Kohlenstoffatome ausgeschieden worden und die übrigen würden — je nach der Wahl der Chinonformel, — in Verbindung mit einander getreten respective geblieben sein. Es wäre die Constitution dieses Körpers aber auch dann eindeutig und der erst angenommenen sehr ähnlich: $C_{10}H_{12}O_6Cl_4 = COOC_2H_5.CCl_2.CO.CH(OH).CCl_2.COOC_2H_5$.

Indessen macht der verhältnissmässig niedere Siedepunkt eine derartige Formel unwahrscheinlich, andererseits freilich auch die beim Sieden eintretende starke Zersetzung die Bestimmung der Molekulargrösse durch Ermittelung der Dampfdichte unmöglich.

Ebenso wenig hat das Studium der Zersetzungsproducte dieses Körpers bisher sichere Beweise für seine Constitution in dem angedeuteten Sinne liefern können, da derselbe hierbei in tief eingreifender Weise verändert wird.

Beim vorsichtigen Uebergiessen mit reinem alkoholischen Kali verwandelt er sich nach mehrstündigem Stehen vollständig in kleine, weisse mikrokrystallinische, kalihaltige Blättchen. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, zerfliessen an feuchter Luft, reagiren neutral, enthalten das Chlor nur spurenweise in Form von Chlormetall und sind zu Folge ihres Kali- und Chlorgehaltes, der in Proben von verschiedener Darstellung bestimmt wurde, von constanter Zusammensetzung.

	Gefunden	
	I.	II.
K	31.30	31.58 pCt.
Cl	22.57	22.43 »

welche Zahlen sich aber mit der Formel des ursprünglichen Chlorkörpers nicht in einfachen Zusammenhang bringen lassen. Es entspräche denselben am besten die Formel $C_{10}H_{13}K_5Cl_4O_9$ (berechnet: Cl = 23.1; K = 31.7). Indess scheint es zweifelhaft zu sein, ob in diesem Producte überhaupt eine einheitliche chemische Verbindung oder nicht vielmehr ein constantes Gemisch mehrerer Salze vorliegt.

Allerdings beweist die neutrale Reaction des Salzes, dass Kaliumcarbonat darin a priori nicht enthalten sein kann; trotzdem wird es von verdünnten Mineralsäuren und auch von Essigsäure unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt, welche letztere durch Baryumhydroxyd besonders nachgewiesen wurde. Aber auch schon die kalt bereitete wässrige Lösung enthält Carbonat, wie der mit Baryum- oder Calciumchlorid entstehende Niederschlag durch sein Aufbrausen bei Zusatz

von Essigsäure beweist. Fällt man die mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzte Lösung mit Calciumchlorid, so erhält man reichliche Mengen eines sich beim Glühen kaum schwärzenden Niederschlages, von allen Eigenschaften des Calciumoxalates. Wurde nun eine abgewogene Menge des Chlorkörpers ($C_5H_6Cl_2O_3$) in das Kalisalz verwandelt, dieses in derselben Weise in schwach essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid gefällt, und aus dem beim Glühen zurückgebliebenen Kalk die Menge der Oxalsäure berechnet, so ergab sich durch zwei Bestimmungen, dass 23.84 pCt., respective 23.74 pCt. Oxalsäure entstanden waren. Berücksichtigt man, dass die Fällung in schwach essigsaurer Lösung vorgenommen werden musste und so immer eine Spur Oxalsäure in Lösung blieb, so wird man durch obige Zahl zu der Annahme geführt, dass aus zwei Molekülen des Körpers $C_5H_6Cl_2O_3$ ein Molekül Oxalsäure entstanden sei, wonach 24.32 pCt. Oxalsäure berechnet werden. Dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, zu ermitteln, in welche Verbindung das Chlor bei dieser tief eingreifenden Zersetzung übergeführt wird. Thatsache ist nur, dass es keinesfalls in Form von Salzsäure austritt, sondern dass diese erst nach Erhitzen der wässerigen Lösung des Kalisalzes — oder des Filtrates vom Calciumoxalat auf 150°, nachzuweisen ist. Beim Versetzen der alkalischen Lösung des Chlorkörpers mit Schwefelsäure und nachherigem Destilliren entsteht zwar in geringer Menge eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, doch ist das Destillat ebenfalls frei von Salzsäure, sowie überhaupt von chlorhaltigen Substanzen, enthält also nicht etwa Dichloressigsäure, sondern wohl eher, da es Silberlösung schwach reducirte, kleine Mengen von Ameisensäure.

Leider musste wegen der schwierigen Gewinnung dieses Spaltungsproductes vorläufig darauf verzichtet werden, seine, wie es scheint, nicht in einfacher Weise verlaufende Zersetzung vollständig klar zu legen.

Zum Schlusse sei nur noch daran erinnert, dass ein Körper von der Formel des Formyldichloressigäthers auch zufolge seiner Bildung als Spaltungsproduct von Benzolderivaten und überhaupt von Körpern mit ringförmiger Atombindung nicht ohne Analogie dastehen dürfte. Man gedenke der Bildung der Trichloracetylacrylsäure [1] $CCl_3 . CO . CH : CH . COOH$ und Isotrichlorglycerinsäure [2] $CCl_3 . C(OH)_2 . COOH$ und ähnlicher Körper von merkwürdiger Zusammensetzung durch Chlorirung von Benzol, respective Benzolderivaten, insbesondere der interessanten Spaltungsproducte der Brenz-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 221, 230.

[2]) Journal f. pract. Chem. [2], 20, 180—200; Diese Berichte XIII, 1938; Ann. Chem. Pharm. 177, 285.

schleimsäure, z. B. der sogenannten Mucochlorsäure[1]) als Halbaldehyd der Dichlormaleïnsäure $CHO.C_2Cl_2.COOH$, des Dibrommaleïnsäurealdehyds[2]) $CHO.C_2Br_2.CHO$ u. s. w., in welchen Körpern der hier behandelte Halbaldehyd des Dichlormalonsäureesters wohl seine nächsten Verwandten besitzt.

Da Hr. Professor Hantzsch mit Versuchen beschäftigt ist, gewisse Benzolderivate bezüglich ihrer Spaltungen durch Halogene zu untersuchen, so werden hierdurch vielleicht einige der bei Verlauf dieser Arbeit aufgetretenen Fragen beantwortet werden. Eben deshalb ist es auch an dieser Stelle geflissentlich vermieden worden, auf dieselben mehr als dringend notwendig einzugehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

---

501. A. Hantzsch: Die Constitution der Nitranilsäure.

(Eingegangen am 13. August.)

Die Bildung der Nitranilsäure aus Dioxyterephtalsäure, wie sie von Herrmann durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure, sodann von Loewy in ähnlicher Weise bei Anwendung von salpetriger Säure beobachtet worden ist, kann selbstverständlich ohne die geringste Schwierigkeit erklärt werden. In welcher Reihenfolge sich indess die einzelnen Phasen dieser Umwandlung vollziehen, wann die Chinongruppe, die Hydroxyle und die Nitryle eintreten, wann die Carboxyle abgespalten werden, und welche Radicale dieselben ersetzen — alle diese Fragen, und damit auch diejenige nach der bekanntlich noch immer nicht festgestellten Constitution der Nitranilsäure blieben noch unerledigt. Durch den in vorangehender Arbeit gelieferten Nachweis, dass aus Dioxyterephtalsäureäther durch Oxydation Dioxychinonterephtalsäureäther entstehen kann, wurde es indess nunmehr in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Verwandlung der Dioxyterephtalsäure in Nitranilsäure zuerst das Chinonderivat entstehe, und dass dieses dann seine Carboxyle gegen die Nitrogruppen eintausche. Diese Vermuthung musste zur Gewissheit werden, sobald es gelang, den Dioxychinonterephtalsäureäther selbst

[1]) Diese Berichte XII, 1203.
[2]) Diese Berichte XII, 655.

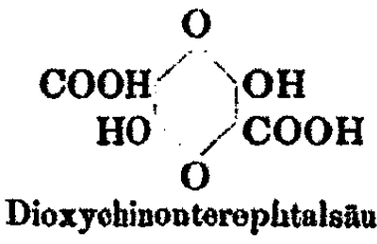
durch glatte Reaction in Nitranilsäure überzuführen; alsdann konnte auch über die Constitution dieses Dinitrodioxychinons definitiv entschieden werden. In dieser Absicht habe ich die folgenden kleinen Versuche angestellt, und damit die betreffende Frage erledigt.

Dioxychinonterephtalsäureäther wird zwar selbst von stärkster rauchender Salpetersäure nicht angegriffen; man gewinnt ihn aus dieser Lösung unverändert vom Schmelzpunkt 152° zurück. Wohl aber gelingt die Umwandlung sehr leicht mit dem von Loewy dargestellten basischen Natriumsalz der Dioxychinonterephtalsäure. Trägt man dasselbe, fein zerrieben, unter Kühlung in rauchende Salpetersäure ein, so entwickelt sich, wie mit Säuren überhaupt, Kohlendioxyd; erwärmt man hierauf noch kurze Zeit gelinde, indess nicht bis zur Lösung des ausgeschiedenen gelben Pulvers, und fügt dann Wasser hinzu, so fällt beim Uebersättigen mit concentrirter Kalilauge in grosser Menge ein krystallinisches gelbes Kalisalz aus, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Trotzdem giebt die kalt bereitete Lösung desselben mit Calcium- oder Baryumchlorid sofort eine deutliche Fällung des noch viel schwerer löslichen, mikrokrystallinischen Kalk- oder Barytsalzes, zeigt somit die für die Nitranilsäure charakteristischen Reactionen. Den absolut sicheren Identitätsnachweis verdanke ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Treadwell. Das auf diese Weise gewonnene Kalisalz ist wie das zum Vergleich vorliegende unzweifelhafte Salz der Nitranilsäure monoklin, und zeigt wie dieses letztere unter dem Polarisationsapparate Auslöschung bei demselben Drehungswinkel von beiläufig 42°.

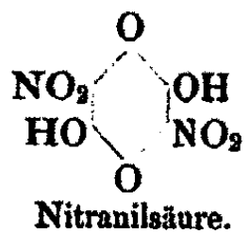
Die Nitranilsäure ist also durch glatte Reaction aus der Dioxychinonterephtalsäure im Sinne folgender Gleichung gebildet:

$$C_6O_2(OH)_2(COOH)_2 + 2HNO_3 = C_6O_2(OH)_2(NO_2)_2 + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Es sind einfach die Carboxyle durch Nitryle ersetzt worden, und diese letzteren müssen sich also, wie jene, in gegenseitiger Parastellung befinden:



Dioxychinonterephtalsäure



Nitranilsäure.

Die Nitranilsäure ist also Paradinitrodioxychinon.

Zürich, im August 1886.

502. A. Hantzsch: Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Ammoniak auf complicirtere Furfuranderivate.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich einer Veröffentlichung über eine ziemlich allgemeine Bildungsweise von Furfuranderivaten[1]) wurde vermuthungsweise angedeutet, dass man aus diesen letzteren vielleicht durch Einwirkung von Phosphorsulfiden zu den entsprechenden Körpern der Thiophenreihe, von Ammoniak zu höher molekularen Pyrrolabkömmlingen würde gelangen können. Es wurde daher zunächst der einfachste nach dieser Methode darstellbare Körper, der Methylcumarilsäureäther, sodann aber auch einige Repräsentanten der Naphtofurfurane in dieser Richtung untersucht, wobei freilich bald die geringe Reactionsfähigkeit derselben im Allgemeinen, und die Unmöglichkeit im Besonderen bemerkt wurde, die Umwandlung in dem gewünschten Sinne verlaufen zu lassen. So greifen besagte Substanzen diese Furfurancarbonsäureäther schwierig und dann stets an der Carbäthoxylgruppe an, wogegen sie das Furfuransauerstoffatom intact lassen.

Wird Methylcumarilsäureäther, mit der ungefähr gleichen Gewichtsmenge von Phosphorpentasulfid innig gemischt, unter stetem Umrühren vorsichtig so lange erhitzt, bis in der von Zeit zu Zeit herausgenommenen Probe auf Zusatz von Wasser nicht mehr die farblosen, tafelförmigen Krystalle des Methylcumarilsäureäthers erkennbar sind, vielmehr alles in ein gleichmässiges Gewirr feiner gelber Nadeln verwandelt ist, hierauf die Gesammtmasse in gleicher Weise behandelt, ausgeäthert, wobei humusartige Substanzen zurückbleiben, und der ätherische Rückstand abgepresst und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man schliesslich glänzende, gelbe, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 90—91°. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_{12}O_2S$:

	Berechnet	Gefunden	
C	65.5	65.5	— pCt.
H	5.5	6.0	— »
S	14.5	—	14.3 »

erwies also, dass in diesem Körper 1 Sauerstoffatom des Methylcumarilsäureäthers durch 1 Atom Schwefel ersetzt war, und schien daher zu der Hoffnung zu berechtigen, dass der gesuchte Methylthionaphtencarbonsäureäther vorliege. Leider wurde dieselbe aber durch das Verhalten dieser Substanz gegenüber alkoholischem Kali getäuscht; bei der hierdurch leicht eintretenden Verseifung wird nämlich gleichzeitig auch an Stelle des

[1]) Diese Berichte XIX, 1290.

Schwefels Sauerstoff wieder eingeführt, selbst wenn man die Reaction nicht durch Erwärmen unterstützt, wobei sich stets etwas Kaliumcarbonat bildet. Nach Verdunsten des Alkohols fällen Mineralsäuren aus der wässrig alkalischen Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von etwas Schwefel eine schwefelfreie Säure, welche bei 187° unter Zersetzung schmilzt; es ist also nicht Methylthionaphtencarbonsäure entstanden, vielmehr Methylcumarilsäure regenerirt worden; der schwefelhaltige Aether enthält also das Schwefelatom nicht statt des Furfuransauerstoffatoms, sondern an Stelle eines Sauerstoffatoms der Carbäthoxylgruppe; er ist Methylthiocumarilsäureäther, $C_8H_4O<\begin{matrix}CH_3\\CO\end{matrix}.SC_2H_5$. Das Phosphorpentasulfid wirkt also hier ganz ähnlich, wie nach den Versuchen von Tiemann[1]) gegenüber dem Cumarin, welches sich hierbei in ein Thiocumarin mit ebenfalls leicht eliminirbarem Schwefelatom umwandelt.

Auch der bisher noch nicht beschriebene Cumarilsäureäther, $C_8H_5O.COOC_2H_5$, wurde zum Zwecke der Untersuchung seines Verhaltens gegenüber Phosphorpentasulfid dargestellt; durch Aetherification mittelst Chlorwasserstoff auf die übliche Weise gewonnen, bildet er ein bei 274° (720 mm) siedendes Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt und dann bei 27° schmilzt.

Ber. für $C_{11}H_{10}O_3$		Gefunden
C	69.5	69.1 pCt.
H	5.3	5.4 »

Indess konnte weder aus Cumarilsäureäther, noch aus Methylcumarilsäure, Methylcumaron oder Methyl-α-naphtofurfuran durch Phosphorpentasulfid irgend ein wohl definirtes Reactionsproduct erhalten werden. Diese Versuche, welche ohnehin nur in Folge freundlichsten Entgegenkommens des Hrn. V. Meyer unternommen worden waren, werden nicht weiter fortgesetzt. Für deren Ausführung bin ich Hrn. H. Jaekel zu bestem Danke verpflichtet.

Ganz ähnlich ist das Verhalten des Ammoniaks gegenüber den in Rede stehenden Verbindungen. Zufolge der Versuche von Hrn. Schniter wird Methylcumarilsäureäther von alkoholischem Ammoniak in bedeutendem Ueberschusse erst bei 250—300°, zweckmässig bei Anwesenheit von etwas Chlorzink, angegriffen. Der Röhreninhalt, mit einer Menge weisser Krystalle durchschossen, wird zur Trockne gedampft, mit Aether überschichtet und durch Waschen mit Salzsäure vom Chlorzink, mit Natronlauge von der durch Verseifung gebildeten Methylcumarilsäure, schliesslich nach Verdunsten des Aethers durch Destillation mit Wasserdampf von unverändertem Ester befreit.

[1]) Diese Berichte XIX, 1661.

Aus der zurückbleibenden wässrigen Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine Nadeln aus, die, mehrmals aus heissem Wasser krystallisirt, bei 145° schmelzen. Dieselben sind zwar stickstoffhaltig, aber auch nicht das erhoffte Skatolderivat; sie entwickeln nämlich beim Kochen mit alkoholischem Kali Ammoniak und bilden ebenfalls die ursprüngliche, stickstofffreie Methylcumarilsäure zurück. Auch die Stickstoffbestimmung bestätigte die Auffassung dieses Körpers als Methylcumarilamid, $C_8H_4O<^{CH_3}_{CO.NH_2}$

Ber. für $C_{10}H_9O_2N$	Gefunden
N 8.0	8.4 pCt.

Auch in denjenigen synthetischen Furfuranderivaten, welche das stets zuerst angegriffene Carbäthoxyl nicht mehr enthalten, wird das Sauerstoffatom nicht durch Imid ersetzt; bei der Leichtigkeit, mit welcher vor allem β-Naphtol in β-Naphtylamin verwandelt wird, hätte ebenso zuerst das Methyl-β-naphtofurfuran durch Einwirkung von Ammoniak in β-Naphtopyrrol übergehen sollen; und trotzdem bleibt auch dieses erstere, wie Hr. J. H. Weber fand, beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bis auf 300° vollständig unverändert.

Zürich, im August 1886.

---

503. Natalie Polonowska: Ueber den sogen. Carbacetessigäther.

(Eingegangen am 13. August)

Bei der Condensation des Acetessigäthers durch concentrirte Schwefelsäure entsteht zufolge der Versuche von Hrn. Prof. Hantzsch zunächst flüssiger Isodehydracetsäureäther, sodann ein bei 61° schmelzender Körper von der Formel $C_{18}H_{22}O_9$, welcher als eine durch gleichzeitige Aufnahme von Wasser ermöglichte Verbindung dieses Esters mit der Isodehydracetsäure selbst aufzufassen ist[1]). Bereits damals (S. 37) wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass der von Duisberg bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Acetessigäther erhaltene, sogen. »Carbacetessigäther«, welchem die Formel $C_8H_{10}O_3$ beigelegt wurde[2]), mit dem Isodehydracetsäureäther von der Zusammensetzung $C_{10}H_{12}O_4$ identisch sein könnte.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 1.
[2]) Diese Berichte XV, 1387.

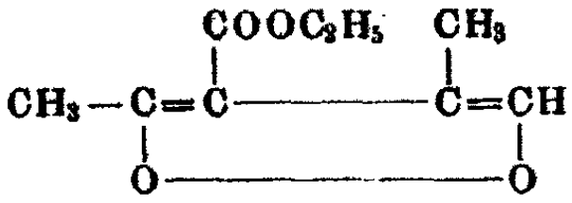
Da man von letzterwähnter Seite auf diese Frage nicht zurückgekommen ist und der Carbacetessigäther daher unter anderem auch in der neuen Auflage von Beilstein's Handbuch der Chemie (S. 567) aufgeführt wird, stellte ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Hantzsch einige hierauf bezügliche Versuche an.

Nach den Angaben Duisberg's wurden 30 g Acetessigäther bei -6^0 mit trocknem Chlorwasserstoffgas gesättigt und hierauf etwa 4 Wochen bei niederer Temperatur stehen gelassen, sodann aber nicht ohne weiteres destillirt, sondern in die etwa dreifache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein schweres braunes Oel abschied. Aus der von dem Oele getrennten wässrigen Flüssigkeit krystallisirten beim Verdunsten über Schwefelsäure weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt $61-62^0$, welche hiernach und durch ihre Spaltung vermittelst alkoholischem Kali in Isodehydracetsäure und deren Aether mit dem durch Schwefelsäure aus Acetessigäther entstehenden Condensationsproducte

$$C_{18}H_{22}O_9 = C_6H_7\begin{cases}OH\\COOH\\CO\end{cases}\!\!\!

	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2O_5$	Gefunden I.	II.
C	48.4	47.8	47.8 pCt.
H	8.1	8.7	8.2 »

Dasselbe Ammonsalz entsteht ebenso gut aus dem ursprünglichen Oele vor der Destillation (Analyse 2).

Es ist hierdurch nachgewiesen, dass der sogen. Carbacetessigäther nicht existirt, dass die betreffende Substanz vielmehr mit dem Isodehydracetsäureäther  identisch ist, überhaupt, dass Chlorwasserstoffgas in genau derselben Weise auf Acetessigäther einwirkt, wie concentrirte Schwefelsäure.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

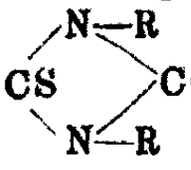
---

504. Adolf Huhn: Beiträge zur Kenntniss der aromatischen Carbodiimide.

(Eingegangen am 13. August.)

Weith [1]) hat gezeigt, dass der Uebergang des Sulfocarbanilids durch Metalloxyde in Diphenylharnstoff an die Gegenwart von Wasser geknüpft ist, andernfalls entsteht ein sauerstofffreier Körper, das Carbodiphenylimid (Diphenylcarbimid), $C(NC_6H_5)_2$, welches durch Wasseraufnahme allerdings leicht in jenen Harnstoff übergeht.

Ganz ebenso wie das Carbodiphenylimid sind das Carbodi-*o*- und Carbodi-*p*-tolylimid, das Carbodi-*p*-phenisopropyl- und Carbodi-*p*-phenisobutylimid, das Carboäthylphenylimid und noch andere Diimide aus den ihnen zustehenden Sulfoharnstoffen dargestellt worden.

Will [2]) hat überdies mitgetheilt, dass sich die Carbodiimide auch noch auf anderen Wegen, so insbesondere aus den Carbonylschwefelharnstoffen  durch Erhitzen erhalten lassen.

[1]) Diese Berichte VII, 10.
[2]) Diese Berichte XIV, 1485.

Das α- und β-Carbodinaphtylimid und zudem gemischte aromatische Diimide sind noch nicht beschrieben worden — und ich habe daher, auf Wunsch des Hrn. Prof. Merz, versucht, wenigstens einen Theil der hier vorhandenen Lücke auszufüllen.

α-Carbodinaphtylimid, α-$C(NC_{10}H_7)_2$.

Scharf getrockneter und fein zerriebener α-Dinaphtylsulfoharnstoff, vom richtigen Schmelzpunkt 197°, wurde mit natriumtrockenem Benzol unter Rückfluss erhitzt, dann Quecksilberoxyd zugesetzt. Sofort trat Schwärzung ein, aber die völlige Entschwefelung des Harnstoffs erheischte doch bedeutend mehr Oxyd als die Theorie verlangt. (Zeitweise Probe auf Schwefelharnstoff mit alkoholisch-ammoniakalischer Silberlösung.) Das heisse, dunkel gefärbte Filtrat vom Schwefelquecksilber wurde mit Chlorcalcium digerirt (um von der Reaction herrührende Feuchtigkeit zu beseitigen), dann stark eingeengt; Krystalle aber, welche auf mitgebildeten Dinaphtylharnstoff hätten schliessen lassen, entstanden nicht.

Als Verdampfungsrückstand hinterblieb zuletzt ein grünlicher Syrup, welcher über Schwefelsäure und bei zeitweisem Umrühren nach einigen Tagen in eine spröde, glasähnliche, aber nicht durchsichtige, grüne Masse übergegangen war. Ich habe diese Masse in wasserfreiem Benzol aufgenommen, durch Petroläther von einer grünlichen, harzigen Substanz befreit, hierauf das Filtrat stark eingedampft und über Paraffin und Schwefelsäure gestellt.

Nach 24 Stunden hatten sich durchsichtige, ziemlich grosse Krystalle ausgeschieden, welche durch Waschen mit kaltem Aether und Krystallisation aus Benzol-Aether nahezu farblos erhalten wurden.

Analysenergebniss:

	Ber. für $C(NC_{10}H_7)_2$	Gefunden
Kohlenstoff	85.71	85.75 pCt.
Wasserstoff	4.76	4.86 »

Das α-Carbodinaphtylimid krystallisirt in grossen mit Pyramiden combinirten Prismen. Schmelzpunkt 93—94°. Dasselbe löst sich leicht in heissem, zwar langsam aber schliesslich reichlich auch in kaltem Benzol, schwer in kaltem Aether und Petroläther.

Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug nur etwa 30 pCt. der theoretischen Menge, hauptsächlich wegen grosser und unvermeidlicher Verluste beim Reinigungsverfahren.

Verhalten des α-Carbodinaphtylimids zu verdünntem Weingeist. — Die Lösung des Diimids in warmem, starkem Weingeist wurde bis zur beginnenden, aber beim Erhitzen wieder verschwindenden Trübung mit Wasser vermischt, dann noch einige Zeit erhitzt. Als

sie erkaltete, schieden sich bald feine weisse Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 270° des α-Dinaphtylharnstoffs und überhaupt seinen ganzen Habitus besassen.

Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — In eine kochende Lösung des α-Carbodinaphtylimids in getrocknetem Benzol wurde trockener Schwefelwasserstoff geleitet. Bald erfolgte eine weisse Ausscheidung, welche aus heissem Weingeist in Blättchen krystallisirte und nach allen Eigenschaften α-Dinaphtylschwefelharnstoff war. Schmp. 196°.

Verhalten zu Schwefelkohlenstoff. — Das α-Diimid wurde mit Schwefelkohlenstoff 5—6 Stunden auf 200° erhitzt. Aus der ursprünglich farblosen Lösung hatten sich gelbliche, mit schwarzen Pünktchen untermischte Krystallkörner bis kurze Prismen abgesetzt. Ich habe das Reactionsproduct, nach Beseitigung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs, mit Wasserdampf behandelt, wobei bis an geringe Mengen eines dunkeln Körpers Alles destillirte. Die übergegangene, blättrig-krystallinische, noch etwas gefärbte Substanz liess sich durch einmalige Krystallisation aus Alkohol vollkommen weiss erkalten. Sie besass den von Mainzer für α-Naphtylsenföl angegebenen Schmelzpunkt 58°.

Auch stimmte der Schwefelgehalt auf diesen Körper.

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	17.30	17.04 pCt.

β-Carbodinaphtylimid.

Ich verfuhr bei der Entschweflung des β-Dinaphtylschwefelharnstoffs ganz so wie bei derjenigen der entsprechenden α-Verbindung.

Das schwärzliche Filtrat vom Schwefelquecksilber setzte, selbst nach starker Concentration, keine Krystalle ab und hiernach war kein Dinaphtylharnstoff entstanden. Auf Zusatz von Petroläther zur benzolischen Lösung fiel harzige Substanz heraus; das Filtrat schied über Schwefelsäure und Paraffin, beim langsamen Abdunsten, röthliche, körnige Bildungen aus, welche, wie das rohe α-Diimid, durch Waschen mit etwas kaltem Aether und Krystallisation aus Benzol-Aether gereinigt wurden.

Elementaranalyse: Gefunden 85.18 pCt. Kohlenstoff und 5.24 pCt. Wasserstoff, ber. s. beim isomeren α-Diimid.

Das β-Carbodinaphtylimid bildet weisse, körnige Krystalle vom Schmelzpunkt 145—146°. Es löst sich leicht in heissem Benzol, ausgiebig aber nur langsam in kaltem, schwer in Aether und Petroläther.

Die Ausbeute an reiner Verbindung betrug circa 25 pCt. von der theoretischen.

Verhalten zu verdünntem Weingeist. — Die Lösung des β-Carbodiimids in kochendem wässrigem Weingeist secernirt bald

weisse, nadelig krystallinische Flocken; nach 2 Stunden war die Ausscheidung vollendet. Diese Substanz schmolz direct und nicht anders nach dem Umkrystallisiren bei 293°.

Ihre Analyse stimmte auf einen Dinaphtylharnstoff: $CO(NH.C_{10}H_7)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.77	80.55 pCt.
Wasserstoff	5.13	5.16 »

Der β-Dinaphtylharnstoff scheint noch unbekannt zu sein.

Ich habe ihn auch durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf in gewöhnlichem Weingeist suspendirten β-Dinaphtylschwefelharnstoff dargestellt. Das heisse Filtrat vom Schwefelquecksilber hinterliess beim Abdampfen nur wenig braune, syrupartige Substanz. Noch nahezu aller Harnstoff befand sich beim Schwefelquecksilber und er konnte diesem nur durch mehrstündiges Kochen mit grossen Weingeistmengen entzogen werden. Aus der heissen Lösung krystallisirten sehr bald feine, verwobene Nadeln, die den Schmelzpunkt 293° besassen.

Der β-Dinaphtylharnstoff ist in Alkohol, Aether, Benzol und sogar in kochendem Nitrobenzol nur wenig löslich.

Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — Trockener Schwefelwasserstoff wirkt auf das β-Carbodinaphtylimid bei der Siedetemperatur des Benzols, Toluols, oder Xylols nicht ein, wohl aber bei derjenigen des Cumols (oberhalb 150°). Aus der Cumollösung krystallisirte ein blätteriger Körper, welcher nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist alle Eigenschaften des β-Dinaphtylschwefelharnstoffs besass. Schmelzpunkt wie normal 193°.

Verhalten zu Schwefelkohlenstoff. — β-Carbodinaphtylimid wurde mit Schwefelkohlenstoff einige Stunden auf 200° erhitzt. Das Versuchsrohr enthielt dann, ausser gelblicher Flüssigkeit, eine körnige, von schwarzen Pünktchen durchsetzte Substanz.

Ich verfuhr im Weiteren ganz so wie bei Verarbeitung der Reactionsmasse aus Schwefelkohlenstoff und α-Carbodinaphtylimid.

Auch hier destillirte mit überhitztem Wasserdampf bis auf einen geringen dunklen Rückstand die ganze Masse über; sie erstarrte bald krystallinisch und ich erhielt beim Umkrystallisiren aus Petroläther nadelige bis blätterige Bildungen vom Habitus des β-Naphtylsenföls und mit dem Schmelzpunkt 61—62°.

Cosiner und Mainzer geben für obiges Senföl 62° an.

Carbophenyl-*p*-tolylimid, $C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup N C_6H_5 \\ \diagdown\!\!\diagdown N C_7H_7\end{matrix}$.

Der Phenyl-*p*-tolylthioharnstoff wird in kochendem Benzol durch Quecksilberoxyd rasch entschwefelt. Aus dem heissen Filtrat krystal-

lisirten reichlich feine, grau gefärbte Nadeln, nach näherer Untersuchung Phenyl-*p*-tolylharnstoff (siehe diesen). Die vom Harnstoff getrennte, mit Chlorcalcium behandelte Lösung hinterliess auf dem Wasserbade einen gelbbraunen Syrup, welcher bis auf geringen Rückstand von 300—330° und bei erneuter Destillation nahezu nahezu vollständig von 325—330° (uncorr.) siedete.

Elementaranalyse:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.77	80.41 pCt.
Wasserstoff	5.77	6.03 »

Das frisch destillirte Carbophenyl-*p*-tolylimid bildet eine leicht bewegliche, nur schwach gelbliche Flüssigkeit. Diese wird bei längerem Stehen dickflüssig und endlich zu einer spröden glasartigen Masse. Ohne Zweifel findet hier (wie auch beim Carbodiphenylimid) eine Polymerisirung statt. Beim Erhitzen verschwindet sie wieder und es entsteht neuerdings, obschon nicht bleibend, die flüssige Modification.

Das Carbodiimid löst sich nicht in Wasser, geht aber beim Kochen mit demselben an der Oberfläche in Harnstoff über. Durch warmes Benzol wird es in erheblicher Menge und rasch, durch kaltes (besonders in der festen Modification) nur langsam aufgenommen; Petroläther und gewöhnlicher Aether lösen es ziemlich schwer.

Die Ausbeute an reinem Carbophenyl-*p*-tolylimid betrug ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge.

Verhalten zu verdünntem Weingeist. — Wird die wässerig-alkoholische Lösung des gemischten Diimids nach circa einstündigem Kochen erkalten gelassen, so entstehen kleine verfilzte Nadeln. Sie besassen alle Eigenschaften des von May aus Phenylisocyanat mit *p*-Toluidin dargestellten Phenyl-*p*-tolylharnstoffs. Schmelzpunkt ebenfalls 211°.

Analyse:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$	Gefunden
Kohlenstoff	74.34	74.53 pCt.
Wasserstoff	6.10	6.36 »

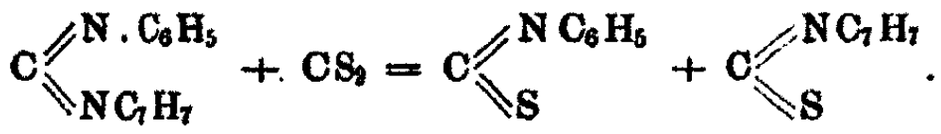
Die bei der Darstellung des Carbodiimids miterhaltenen grauen Krystalle schmolzen nach dem Um- und Weisskrystallisiren aus Alkohol bei 211°, waren also der obige Harnstoff. Auch hier wird dieser aus zuvor gebildetem Diimid durch Wasseraufnahme entstanden sein.

Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — Das Carbodiphenylimid geht, nach Weith, durch Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur in den entsprechenden Schwefelharnstoff über.

Nicht so leicht reagirt der Schwefelwasserstoff mit dem gemischten Diimid — noch nicht beim Kochpunkt des Benzols, wohl aber bei demjenigen des Toluols, unter Bildung des Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoffs, welcher bald in weissen Blättchen vom normalen Schmelzpunkt 137° auskrystallisirt.

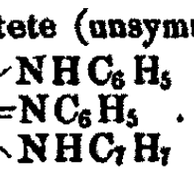
Verhalten zu Schwefelkohlenstoff. — Carbophenyl-*p*-tolylimid und Schwefelkohlenstoff lieferten nach mehrstündigem Erhitzen auf 180—200° und Verjagung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs ein gelbliches Oel, das fast vollständig von 200—240° und nach wiederholter fractionirter Destillation einerseits von 220—225°, andererseits von 235—240° siedete. Diese letzte Fraction roch anisartig; sie erstarrte bei Eiskühlung krystallinisch und schmolz, nach wiederholtem Abpressen, bei 26°, wie das *p*-Tolylsenföl. Durch Vermischen des krystallinischen Körpers mit Anilin oder aber der Fraction von 220—225° mit *p*-Toluidin wurden übereinstimmende, nadelig-blätterige Krystalle vom Schmelzpunkt des Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoffs erhalten. Ohne Zweifel war dieser Körper entstanden.

Das Carbophenyl-*p*-tolylimid ist also durch Schwefelkohlenstoff in Phenyl- und in *p*-Tolylsenföl umgewandelt worden, gemäss der Gleichung:



Verhalten zu Anilin. — Auf Zusatz von Anilin zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Carbophenyl-*p*-tolylimids tritt Erwärmung ein und scheidet sich ein weisser, körniger Körper aus, welcher behufs Reinigung in wenig warmem Alkohol gelöst wurde und daraus in plattkörnigen Bildungen vom constanten Schmelzpunkt 126—127° anschoss.

Dieselbe Substanz habe ich mit Anilin und Bleioxyd (stark überschüssiges Oxyd und anhaltendes Erwärmen nothwendig), in Gegenwart von Weingeist, auch direct aus dem Phenyl-*p*-tolylschwefelharnstoff dargestellt. Schmelzpunkt wie oben und überhaupt gleiche Eigenschaften.

Die Analyse stimmte auf das erwartete (unsymmetrische) Diphenyl-*p*-tolylguanidin, $C_{20}H_{19}N_3$, bezw.  .

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	79.73	79.34 pCt.
Wasserstoff	6.31	6.54 »

Das unsymmetrische Diphenyl-*p*-tolylguanidin ist leicht löslich in Weingeist, Aether und Benzol.

Wird zu dessen concentrirter und warmer Lösung in Alkohol überschüssige Salzsäure gefügt, so scheidet sich das salzsaure Salz

$$C_{20}H_{19}N_3 . HCl$$

in weissen Krystallblättchen aus. Dasselbe löst sich in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, aber die Lösung trübt sich beim anhaltenden Kochen und scheint Zersetzung einzutreten.

Analysenergebniss: Gefunden Kohlenstoff und Wasserstoff 71.39 und 6.21, berechnet für obige Formel 71.11 und 5.93 pCt.

Platinchlorid fällt aus Lösungen der Salzsäureverbindung ein röthliches, scheinbar amorphes, auch in heissem Wasser nur schwer lösliches Pulver, das Doppelsalz:

$$(C_{20}H_{19}N_3 . HCl)_2 PtCl_4.$$

Gefunden 19.25, berechnet 19.23 pCt. Platin.

Carbophenyl-*o*-tolylimid, $C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NC_6H_5\\ \diagdown\!\!\diagdown NC_7H_7\end{matrix}$.

Der in Benzol erwärmte Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff wird durch überschüssiges Quecksilberoxyd leicht entschwefelt. Aus dem warmen Filtrat krystallisirten auch hier feine, schwach gefärbte Nadeln. Die weitere übliche Verarbeitung ergab eine syrupartige Substanz, welche bis an wenig Rückstand von 320—330° und bei erneuter Destillation von 320—325° (uncorr.) siedete.

Das ölige, noch schwach gelbliche Destillat war nicht so beweglich flüssig als unter gleichen Umständen das Carbophenyl-*p*-tolylimid, polymerisirte sich aber wie dieses, bezw. es erstarrte nach kurzer Zeit zu einem spröden Glas, welches bei 68° weich, bei 71° flüssig wurde und sich nach Wochen, in Folge zahlreicher Sprünge, in eine porzellanartige Masse verwandelte.

Analysenergebniss: Kohlenstoff und Wasserstoff gefunden 80.61, 5.65 pCt., berechnet s. beim isomeren Carbophenyl-*p*-tolylimid.

Das frisch destillirte, flüssige Diimid wird von Benzol leicht, die glasige Modification nur spärlich gelöst; in Aether sind beide Modificationen wenig löslich. Wasser wirkt nicht lösend, veranlasst jedoch langsame Harnstoffbildung.

Die Ausbeute an reinem Carbodiimid betrug 65 pCt. der theoretischen Menge.

Verhalten zu verdünntem Weingeist. — Die Lösung des Carbodiimids in solchem Weingeist schied beim Erkalten, nach längerem Erwärmen, feine weisse Nadeln ab, welche so und umkrystallisirt bei 212° schmolzen.

Analysenergebniss: Gefunden 74.75 pCt. Kohlenstoff und 6.43 pCt. Wasserstoff, berechnet s. beim Phenyl-*p*-tolylharnstoff.

Mithin hatte sich der Phenyl-*o*-tolylharnstoff gebildet.

Die bei der Darstellung des Carbodiimids nebenbei erhaltenen nadeligen Krystalle schmolzen, nach sorgfältiger Reinigung, gleichfalls bei 212° und waren zweifellos derselbe Harnstoff.

Verhalten zu Schwefelwasserstoff. — Dieser reagirt mit dem Carbophenyl-*o*-tolylimid leichter als mit dem isomeren Phenyl-*p*-tolylkörper.

Leitet man in die kochende Benzollösung des Diimids Schwefelwasserstoff, so bilden sich direct und noch vielmehr beim Erkalten weisse Blättchen, welche, aus Weingeist umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 139—140° zeigten, während Staats für den Phenyl-*o*-tolylsulfoharnstoff 139° angiebt.

Verhalten zu Schwefelkohlenstoff. — Schwefelkohlenstoff wirkt auf das Carbophenyl-*o*-tolylimid bei 180—200° (mehrstündiges Erhitzen) ganz ebenso ein, wie auf den isomeren Phenyl-*p*-tolylkörper.

Die vom Schwefelkohlenstoff befreite ölige Reactionsmasse siedete von 220—240°, also ungefähr vom Kochpunkt des Phenyl- bis zu demjenigen des Tolylsenföls und zerfiel bei wiederholter abgestufter Destillation in zwei nahezu gleiche Fractionen, vom Kochpunkt 222—225° und 235—237°. Jene gab mit *o*-Toluidin dieselben weissen Blättchen wie diese mit Anilin, auch schmolzen die Krystalle übereinstimmend bei 139—140°. Dies ist der Schmelzpunkt des Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoffs.

Also war das Carbophenyl-*o*-tolylimid in Phenyl- und *o*-Tolylsenföl zersetzt worden.

Verhalten zu *o*-Toluidin. — Ich habe zum Carbophenyl-*o*-tolylimid in Benzol gelöstes *o*-Toluidin gesetzt. Die warm gewordene Mischung wurde (behufs sicherer Durchführung der Reaction) noch kurze Zeit auf's Wasserbad gebracht. Beim Erkalten krystallisirten lange verwobene Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 112°.

Diese Substanz ist übrigens noch in anderer Weise, durch die Einwirkung von Bleioxyd und *o*-Toluidin in Gegenwart von Weingeist auf den Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff erhalten worden, und machte die Reindarstellung auch hier keine Schwierigkeit.

Analysenergebniss conform der Formel $C_{21}H_{21}N_3$ beziehungsweise $C{=}N C_7H_7 (NHC_7H_7)(NHC_6H_5)$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	80.16 pCt.
Wasserstoff	6.67	6.98 »

Das unsymmetrische Di-*o*-tolylphenylguanidin wird von Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht gelöst. Aus concentrirten Lösungen schiesst es in körnigen Bildungen, aus verdünnteren in Nadeln an.

Wird zur Lösung in wenig warmem Alkohol überschüssige Salzsäure gesetzt, so entstehen alsbald zusammengewachsene, prismatische Krystalle der Verbindung:

$$C_{21}H_{21}N_3 . HCl,$$

welche sich in warmem und auch in kaltem Wasser leicht löst.

	Gefunden	Berechnet
Chlor	10.10	9.77 pCt.

Auf Zusatz von Platinchlorid scheidet eine nicht zu verdünnte salzsaure Lösung des Guanidins langsam orangegelbe Tafeln ab.

Gefunden 18.77, ber. für das Doppelsalz: $(C_{21}H_{21}N_3 . HCl)_2PtCl_4$ 18.71 pCt. Platin.

Anhangsweise gedenke ich einiger Beobachtungen über noch zwei andere Guanidine.

Symmetrisches Diphenyl-*p*-tolylguanidin: $C(NH.C_6H_5)(=N.C_7H_7)(NH.C_6H_5)$.

Diesen Körper erwähnen gelegentlich A. W. Hofmann sowie Merz und Weith, ohne jedoch nähere Mittheilung zu machen.

Ich habe das Guanidin durch Einwirkung von Bleioxyd und *p*-Toluidin auf Sulfocarbanilid bereitet und mit leichter Mühe rein erhalten.

Gefunden 80,14, 6,06 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet s. beim unsymmetrischen isomeren Diphenyl-*p*-tolylguanidin.

Das symmetrische Diphenyl-*p*-tolylguanidin krystallisirt aus heissem starkem Alkohol in körnig-warzigen Bildungen, aus heissem verdünntem in verfilzten Nadeln von baumwoll-faserigem Aussehen. Schmelzpunkt constant 120—121°. In Alkohol, Aether und Benzol löst es sich leicht.

Das salzsaure Salz des Guanidins, $C_{20}H_{19}N_3 . HCl$, bildet farblose, in reinem Wasser ziemlich leicht lösliche Krystalltafeln.

Gefunden 10.14 pCt. Chlor, berechnet s. a. a. O.

Wird zu einer Lösung dieses Körpers Platinchlorid gesetzt, so entsteht ein röthlichgelber, anscheinend nicht krystallinischer Niederschlag, das Doppelsalz: $(C_{20}H_{19}N_3 . HCl)_2PtCl_4$.

Gefunden 19.10 pCt. Platin, ber. s. a. a. O.

Symmetrisches Phenyldi-*o*-tolylguanidin: $C(NHC_7H_7)(=NC_6H_5)(NHC_7H_7)$.

Dieses Guanidin habe ich theils aus dem Carbodi-*o*-tolylimid mit Anilin, theils nach üblichem Verfahren direct aus dem Diorthotolylthioharnstoff dargestellt.

Die schliesslich wiederhohlt aus Weingeist umkrystallirte und rein weiss erhaltene Substanz schmolz bei 102°.

Analysenergebniss: Gefunden Kohlenstoff und Wasserstoff 80.05, 6.68 pCt., ber. s. beim isomeren unsymmetrischen Guanidin.

Das symmetrische Phenyldi-*o*-tolylguanidin schiesst aus warmer concentrirter alkoholischer Lösung in plattkörnigen Bildungen, aus verdünntem Weingeist in feinen verfilzten Nadeln an. In warmem Alkohol, Aether, Benzol und auch in kaltem Benzol löst es sich leicht.

Sein salzsaures Salz krystallisirt aus Salzsäure in grossen, wasserhellen, selbst in kaltem Wasser leicht löslichen Tafeln.

Gefunden 9.80 pCt. Chlor, ber. für $C_{21}H_{21}N_3 . HCl$ s. a. a. O.

Durch Platinchlorid entstehen in einer concentrirten Lösung der obigen Verbindung allmählich orangegelbe, glasglänzende Tafeln des Doppelsalzes: $(C_{21}H_{21}N_3 . HCl)_2 PtCl_4$.

Gefunden 18.54 pCt. Platin, ber. s. a. a. O.

Zusammenfassung.

Durch die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf in wasserfreiem, heissem Benzol vertheilten α- oder β-Dinaphtylschwefelharnstoff, α- oder β-$CS(NH . C_{10}H_7)_2$, entsteht das α- bezw. β-Carbodinaphtylimid: $C(NC_{10}H_7)_2$.

Die α-Verbindung krystallisirt in grossen, farblosen, mit Pyramiden combinirten Prismen, die β-Verbindung in weissen, körnigen Bildungen, jene schmilzt bei 93—94°, diese bei 145—146°.

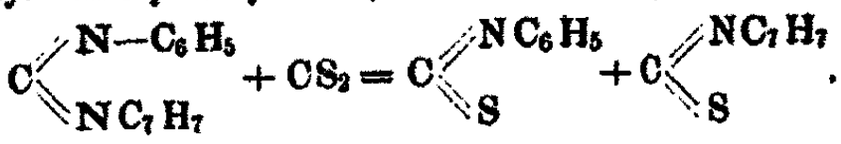
Durch kochenden verdünnten Weingeist gehen beide Diimide unschwer in die entsprechenden Harnstoffe, α- und β-$CO(NH . C_{10}H_7)_2$, über. Schwefelwasserstoff bewirkt die Umbildung der Diimide in Schwefelharnstoffe — und zwar entsteht der α-Schwefelharnstoff schon beim Kochpunkt des Benzols, der isomere β-Harnstoff noch nicht beim Kochpunkt des Xylols, wohl aber des Cumols.

Durch Schwefelkohlenstoff, bei 200°, bilden sich aus den Diimiden glatt die correspondirenden Senföle.

Ganz analog wie die Carbodinaphtylimide lassen sich auch das Carbophenyl-*p*- und Carbophenyl-*o*-tolylimid darstellen — aus dem Phenyl-*p*- und Phenyl-*o*-tolylschwefelharnstoff.

Die zwei gemischten Diimide bilden, frisch destillirt, wie auch das Carbodiphenylimid, mehr oder weniger bewegliche Liquida, welche allmählich in glasartige, offenbar polymere Körper übergehen. Höhere Temperatur verursacht Entpolymerirung. Beide Diimide kochen gegen 330° (uncorr.). Kochender wässeriger Weingeist, anderseits Schwefelwasserstoff bewirkte deren Uebergang in die entsprechenden Harnstoffe

und Schwefelharnstoffe. Schwefelkohlenstoff lässt bei 180—200° aus jedem der Diimide, wie vorauszusehen, zwei Senföle entstehen, nämlich Phenyl- und *p*-Tolylsenföl, anderseits Phenyl- und *o*-Tolylsenföl:



Mit Aminen bilden diese Diimide krystallisirende Guanidine. Dargestellt wurden das unsymmetrische Diphenyl-*p*-tolylguanidin und unsymmetrische Phenyldi-*o*-tolylguanidin:



Der erste dieser Körper schmilzt bei 126—127°, der zweite bei 112°, wogegen dem symmetrischen Diphenyl-*o*-tolyl- sowie Phenyldi-*o*-tolylguanidin die Schmelzpunkte 120—121° und 102° zukommen.

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

---

505. Julius Tafel: Ueber die γ-Amidovaleriansäure.

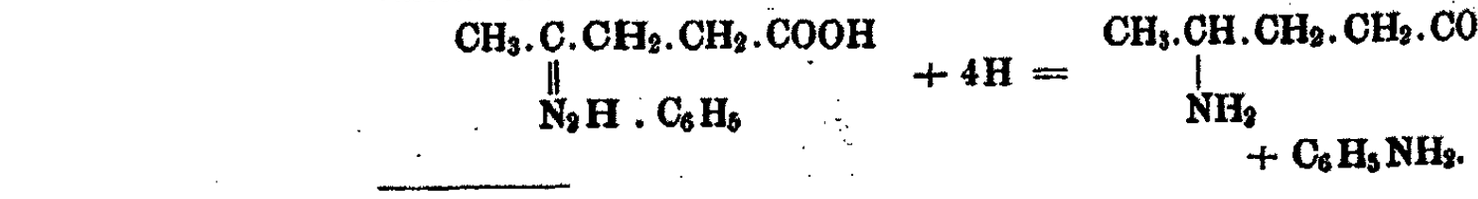
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Vor einigen Wochen habe ich über ein Verfahren[1]) berichtet, nach welchem man mit Hülfe der Phenylhydrazinderivate von den einfachen Ketonen und Aldehyden zu entsprechenden Amidoderivaten gelangen kann.

Ich bin damit beschäftigt, meine Versuche auch auf complicirtere, die Carbonylgruppe enthaltende Derivate auszudehnen, und habe auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer zunächst die Lävulinsäure in Angriff genommen.

Das Phenylhydrazinderivat derselben liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure in der Kälte die γ-Amidovaleriansäure:



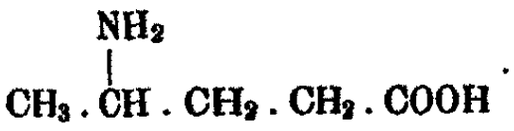
[1]) Diese Berichte XIX, 1924.

Da die Isolirung der freien Säure nicht so ganz einfach ist und dennoch schon beim ersten Versuch eine Ausbeute von 50 pCt. der Theorie erreicht wurde, darf die Reaction eine recht glatte genannt werden.

Die γ-Amidovaleriansäure giebt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser ab und geht glatt in ein Anhydrid über, welchem wohl eine der beiden Formeln



zukommen mag. Der neue Körper steht demnach in naher Beziehung zu dem Trimethyloxypyrrolidin, welches Hugo Weil[1]) durch Reduction des Anhydrodioxytrimethylpyrrolins dargestellt hat. In der That zeigen beide Körper in ihren Eigenschaften eine auffallende Aehnlichkeit.

γ-Amidovaleriansäure, 

20 g Phenylhydrazinlävulinsäure wurden in 200 g 96procentigem Alkohol gelöst und unter tüchtigem Schütteln 700 g 2½procentiges Natriumamalgam in Portionen von 10—20 g eingetragen. Durch Zusatz von Eisessig wurde die Flüssigkeit stets sauer erhalten; zugleich war durch starke Kühlung gesorgt, dass die Temperatur nicht über +15° stieg. Anfangs entweicht bei vorsichtig geleiteter Operation gar kein Wasserstoff. Gegen Ende der Reaction scheidet sich aus der fast farblosen Flüssigkeit viel essigsaures Natron ab.

Das Product wurde mit Natronlauge versetzt, bis es eben feuchtes Lackmuspapier nicht mehr röthete. Dann wurde im Vacuum auf dem Wasserbade völlig zur Trockne verdampft, der zurückbleibende, nach dem Erkalten hart werdende Kuchen gepulvert und zur Entfernung von Anilin mit Aether gewaschen. Die wenig gefärbte Masse ist ein Gemenge von viel essigsaurem Natron mit der freien Amidosäure.

Zur Isolirung der letzteren wurde das Ganze mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Salzsäure behandelt, nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt und nochmals mit concentrirter Salzsäure gefällt.

Die salzsäure Lösung hinterliess beim Abdampfen im Vacuum das Hydrochlorat der Amidosäure als braungefärbten Syrup, der nach kurzem Stehen krystallisirte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 232, 212.

Die wässerige Lösung des Salzes wurde mit überschüssigem Bleioxyd gekocht, nach dem Erkalten filtrirt und abgedampft. Es bleibt ein krystallisirtes, in Wasser äusserst leicht, in Alkohol und Aether nicht lösliches Bleisalz zurück, daneben ein Oel, das noch nicht näher untersucht wurde. Ich habe beide dadurch getrennt, dass ich die concentrirte, wässerige Lösung mit Alkohol und dann vorsichtig mit Aether versetzte. Dabei fällt zuerst der krystallisirende Körper aus.

Das Bleisalz wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das farblose Filtrat liefert beim Eindampfen weisse Blätter der Amidosäure.

Zur Analyse habe ich dieselbe mehrmals umkrystallisirt, indem ich die concentrirte, wässerige Lösung mit ziemlich viel Alkohol versetzte, von der nach einiger Zeit entstandenen Trübung filtrirte und dann vorsichtig Aether zugab. Es fällt die Säure als Oel aus, das nach kurzer Zeit zu völlig weissen, spröden Krystalldrusen erstarrt.

	Gefunden		Ber. für $C_5H_{11}NO_2$
C	51.65	—	51.28 pCt.
H	9.67	—	9.40 »
N	11.60	11.62	11.97 »

Die γ-Amidovaleriansäure ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagirt neutral. Alkohol fällt die Säure aus der ganz concentrirten wässerigen Lösung erst bei längerem Stehen. Die krystallisirte Säure löst sich in Alkohol fast nicht und ist in Aether, Ligroïn und Benzol unlöslich. Sie schmilzt bei 193° (uncorr.). Bei stärkerem Erhitzen verflüchtigt sie sich vollständig und geht in das Anhydrid über.

Das Hydrochlorat der Amidosäure bleibt als farblose, strahlich krystallinische Masse zurück, wenn die salzsaure Lösung abgedampft wird. Es löst sich in Alkohol ziemlich leicht und wird daraus durch Aether in glänzenden Blättern gefällt.

Gegen concentrirte Salzsäure sowohl als gegen kochende Natronlauge ist die Amidosäure völlig beständig.

γ-Amidovaleriansäureanhydrid, C_5H_9NO.

Die γ-Amidovaleriansäure oder das Gemenge derselben mit Chlornatrium wird im Oelbade auf 250—260° erhitzt, bis nichts mehr übergeht. Das Destillat scheidet auf Zusatz von viel kohlensaurem Kali ein Oel ab, das mit Aether aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Kali getrocknet und destillirt. Das Anhydrid geht unter einem Druck von 743 mm bei 248° unzersetzt über (Faden ganz im Dampf) und erstarrt in einer Kältemischung rasch zu prächtigen, farblosen Krystallen.

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und warmem Ligroïn sehr leicht löslich. Sie zieht an der Luft gierig Wasser an und zerfliesst in wenigen Augenblicken.

Die zweimal destillirte Substanz gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C_5H_9NO
C	60.80	60.61 pCt.
H	9.21	9.09 »
N	13.95	14.14 »

Wird die wässerige Lösung des Körpers mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Natriumnitrit versetzt, so färbt sie sich intensiv gelb. Aether entzieht ihr eine Nitrosoverbindung, welche beim Abdunsten im Vacuum als ein gelbes, eigenthümlich riechendes Oel zurückbleibt. Dasselbe zeigt die Liebermann'sche Farbenreaction. Das Nitrosoproduct konnte bisher nicht zum Erstarren gebracht werden, weshalb auf eine Analyse verzichtet wurde.

Bei der Zinkstaubdestillation erhielt ich aus dem γ-Amidovaleriansäureanhydrid ein in Wasser nicht sehr leicht lösliches Oel, welches alle Pyrrolreactionen in ausgezeichneter Weise liefert. Dasselbe enthält also wohl Methylpyrrol. Diesem sind aber andere Substanzen basischer Natur beigemengt, deren Abscheidung und Trennung in Folge der geringen Ausbeute noch nicht durchgeführt werden konnte.

Ich hoffe indess, von dem Anhydrid durch geeignete Behandlung zum Methylpyrrol sowohl als zum Methylpyrrolidin und Methylpyrrolin zu gelangen und möchte mir die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes durch vorliegende Mittheilung sichern.

---

506. Robert Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids. — Ein Beitrag zur Kenntniss der Sulfonsulfonsäuren.

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

(Eingegangen am 2. August.)

Bereits im Jahre 1878 habe ich in Gemeinschaft mit A. Knoll der Gesellschaft kurz mitgetheilt[1]), dass sich das einfachste Sulfon der aromatischen Reihe mittelst Schwefelsäurechlorhydrins nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_5\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}SO_2OH\\Cl\end{matrix}\right\} = HCl + \left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_2OH\end{matrix}\right\}$$

leicht in eine Sulfonsäure verwandeln lässt und mir die ausführliche

[1]) R. Otto und A. Knoll: Einwirkung des Schwefelsäuremonochlorhydrins auf Sulfobenzid; diese Berichte XI, 2075.

Untersuchung dieser Säure vorbehalten, welche den der aromatischen Reihe angehörenden Prototyp einer neuen Klasse von »gemischten« Verbindungen darstellt, die man als **Sulfonsulfonsäuren** bezeichnen kann.

Nachdem Hr. Joh. Mühe auf meine Veranlassung diese Untersuchung vorgenommen und deren Resultate in einer Inaugural-Dissertation i. J. 1881 niedergelegt hat[1]), mögen dieselben nun auch hier einen Platz finden.

Darstellung der Sulfobenzidmetamonosulfonsäure.

Man erhitzt molekulare Mengen von Sulfobenzid[2]) und Schwefelsäurechlorhydrin im Oelbade in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben auf ungefähr 150°, bis die Salzsäureentwicklung fast aufgehört hat und eine Probe der Masse beim Eintropfen in Wasser nur noch wenig unveränderten, in Wasser unlöslichen Sulfobenzids zu erkennen giebt. Bei Anwendung von 150 g des Sulfons bedarf es dazu beiläufig 40stündigen Erhitzens.

Ein in Wasser völlig lösliches Product wird auch bei längerem Erhitzen nicht erzielt, einmal weil bei der Reaction immer gewisse Mengen von Disulfonsäure sich bilden und so ein Theil des Sulfobenzids ausser Reaction bleibt — bei Anwendung von 150 g Sulfons durchschnittlich 25 g — dann aber auch weil regelmässig ein kleiner Bruchtheil des Sulfons nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} SO_2OH \\ Cl \end{matrix}\right\} = H_2O + \left.\begin{matrix} C_6H_5SO \\ C_6H_4SO_2Cl \end{matrix}\right\}$$

in wasserunlösliches Sulfobenzidsulfonsäurechlorid verwandelt wird. Das dunkel gefärbte, zähflüssige Reactionsproduct giesst man in Wasser, entfernt das darin nicht Lösliche durch Filtration, dunstet die wässrige Lösung der Sulfobenzidsulfonsäure, welche ausser kleinen Mengen

---

[1]) Ueber eine Monosulfonsäure des Sulfobenzids. Inaugural-Dissertation, zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde der philosophischen Facultät der Universität Jena vorgelegt von J. Mühe aus Lutter am Barenberge. Altenburg, Pierer'sche Hofbuchdruckerei Stephan Geibel & Co.

[2]) Nach der alten Mitscherlich'schen Methode, durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol dargestellt. Es möge hier erwähnt werden, dass J. M. Crafts schon vor längerer Zeit mittelst seines Lufthermometers (Ann. Chem. Phys. 5, serie t. XIV, 1878) den Siedepunkt der Verbindung bei 376.4° (unter einem Drucke von 722.05 mm, auf 0° reducirt) gefunden hat. Das von mir beschriebene Chlorsulfobenzid (diese Berichte XI, 2066) siedet nach den Beobachtungen desselben Gelehrten zwischen 388.6—389.4° bei 718.5 mm Druck. Sein Schmelzpunkt liegt bei 91.5° und nicht, wie ich früher angegeben habe, bei 93°.

von Schwefelsäure Reste von Salzsäure enthält, zur Entfernung dieser im Wasserbade ein, nimmt wieder in Wasser auf, sättigt die nicht zu concentrirte Lösung mit Baryumcarbonat und bringt sie dann zur Krystallisation. Die zuerst anschiessenden, warzenförmigen Krystalle bestehen aus sulfobenzidmetamonosulfonsaurem Baryum, dann folgen Warzen, denen ein sandiges Pulver des in Wasser weit löslicheren Baryumsalzes einer Disulfosäure beigemengt ist, und schliesslich scheidet sich reines, disulfonsaures Salz aus. Da bei allen Versuchen die entstandenen Baryumsalze von der Zusammensetzung des monosulfonsauren dasselbe einheitliche Chlorid gaben (s. unten), so scheinen sich isomere Monosulfonsäuren bei Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf Sulfobenzid nicht oder höchstens in ganz untergeordneten Mengen zu bilden.

Die aus ihrem Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoffs abgeschiedene Sulfobenzidsulfonsäure hinterblieb beim Eindunsten der wässrigen Lösung, schliesslich über Schwefelsäure, als faserig krystallinische Masse, die sich in Wasser und auch in Weingeist leicht löste, in Benzol und in Aether unlöslich war, unter 100° schmolz und bei 120° 13.3 pCt. Wasser, entsprechend $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser, verlor.

Kaliumsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_3Ka\end{matrix}\right\} + H_2O$,

scheidet sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen ab, die wenig in kaltem Alkohol, leicht in Wasser löslich sind.

Natriumsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_3Ka\end{matrix}\right\} + 3H_2O$,

krystallisirt aus Wasser und auch aus Weingeist in kleinen, häufig zu Warzen vereinigten, an der Luft langsam verwitternden Nadeln.

Ammonsalz. Scheidet sich aus der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung der freien Säure bei gewöhnlicher Temperatur in sehr leicht löslichen, asbestartigen Nadeln ab. Beim Kochen in wässriger Lösung verliert das Salz bald Ammoniak.

Calciumsalz, $\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_3Ka\end{matrix}\right\} + 7H_2O$.

In Wasser reichlich lösliche, weisse, schwach glänzende Blättchen.

Baryumsalz, $\left(\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_3\end{matrix}\right)_2Ba + 4^1/_2H_2O$.

Aus kleinen Nadeln bestehende Warzen oder harte, krümelige Krystalle, welche sich reichlich in heissem Wasser lösen und ihr Krystallwasser bei 120° verlieren.

	Gefunden	Berechnet auf wasserfreies Salz
C	39.4	39.4 pCt.
H	2.7	2.5 »
Ba	18.7	18.7 »

Bleisalz, $\begin{pmatrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_3\end{pmatrix}_2Pb + 3^1/_2H_2O$.

Seidenglänzende, häufig wawellitartig vereinigte Nadeln, die in heissem Wasser reichlich auflöslich sind, erheblich weniger in kaltem Wasser sich lösen.

Kupfersalz, $\begin{pmatrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_3\end{pmatrix}_2Cu + 7^1/_2H_2O$,

grünliche, blumenkohlartige Gebilde, in Wasser und auch in Alkohol reichlich löslich.

Chlorid. Entsteht, leicht bei gelindem Erwärmen von molekularen Mengen der Säure und Phosphorpentachlorid. Weisse, geruchlose Nadeln oder Rhomben, die bei 98—99° schmelzen und erst durch siedendes Wasser langsam in Sulfonsäure übergeführt werden. In Alkohol und auch in Benzol reichlich löslich[1]).

Amid. Aus dem Chlorid mittelst wässrigen Ammoniaks dargestellt. Kleine, fettglänzende Nadeln, selbst in heissem Wasser wenig, leichter in ammoniakhaltigem Wasser und auch in Weingeist lösliche Nadeln. Schmelzpunkt 154°.

Anilid. Aus dem Chloride mittelst Anilins erhalten. Harte, in Weingeist, Benzol und Eisessig leicht lösliche, in Wasser schwer lösliche Warzen, die bei 130—131° schmelzen.

---

[1]) Die Versuche der Ueberführung des Chlorids in Sulfinsäure sind, wie ich aus meinen Notizen entnehme, über das Stadium von orientirenden nicht gediehen. Zinkstaub wirkt in Wasser nur sehr träge auf das Chlorid ein, prompter in Alkohol. Aus dem Producte der Einwirkung von Natriumamalgam auf eine mit einer Spur Wasser — zur Einleitung der Reaction — versetzte Lösung des Chlorids in Benzol nahm, nach Beseitigung des Lösungsmittels, Wasser neben Chlornatrium ein Salz auf, aus dessen Lösung Salzsäure unter Abspaltung von schwefliger Säure ein dunkles Oel fällte. Dieses war in wässriger Sodalösung zum grössten Theile löslich. Die Lösung enthielt ein Salz, welches sich aus seiner Lösung in Alkohol in kleinen Warzen ausschied, die bei 150° 11.6 pCt. Krystallwasser verloren und dann 7.2 pCt. Natrium enthielten. Die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\C_6H_4SO_2Na\end{matrix}\right\},$$

d. i. die des sulfobenzidsulfinsauren Natriums, verlangt 7.6 pCt. Natrium. Das Salz färbte sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, abweichend von den Salzen aromatischer Sulfinsäuren, z. B. der Benzolsulfinsäure, nicht violettblau, gab aber in wässriger Lösung mit Zink und Salzsäure deutlich Mercaptangeruch.

Aethyläther. Entsteht bei Einwirkung von Natriumalkoholat, nicht von Alkohol, auf das Chlorid, wie der Aethyläther der Benzolsulfonsäure. Glänzende Blättchen, leicht in Weingeist, schwer in Aether löslich, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 89°.

Phenoläther. Analog dem Aethyläther dargestellt. Kleine, weisse, undeutliche Krystalle, unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol. Schmelzpunkt 106°.

Constitution der Monosulfonsäure des Sulfobenzids.

Nach einer Anzahl negativer, unten kurz zu erörternder Versuche, die Frage nach der Constitution der Säure auf dem Wege der Spaltung derselben in Körper von bekannter Constitution zu lösen, wurde das Ziel umgekehrt, auf synthetischem Wege, durch den Nachweis der Identität des aus der Sulfobenzidsulfonsäure nach der Methode von A. Michael und A. Adair[1]) durch Erhitzen mit Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid entstehenden Sulfons mit dem aus der Metabenzoldisulfonsäure unter gleichen Bedingungen sich bildenden Sulfone erreicht.

Phenylsulfon aus der Sulfobenziddisulfonsäure. 45 g der Säure wurden mit 22 g Benzol unter Zusatz von 35 g Phosphorsäureanhydrid 24 Stunden im geschlossenen Rohre auf 160—190° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde hierauf in Wasser gegossen, das unverändert gebliebene Benzol durch Erwärmen verjagt, das in Wasser Unlösliche, eine schwarze, harte, der Kohle nicht unähnliche Masse, nach mehrfachem Auswaschen mit Wasser, getrocknet und dann mit siedendem Eisessig extrahirt. So wurden 45 g weisser, blumenkohlartiger Krystalle erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 190—191° schmolzen, sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung destilliren liessen und aus dem gesuchten Sulfone bestanden. Nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5SO_2 \\ C_6H_4SO_2OH \end{matrix}\right\} + C_6H_6 = H_2O + C_6H_4\begin{cases} SO_2C_6H_5 \\ SO_2C_6H_5 \end{cases}$$

hätten 50 g der Verbindung aus 45 g der Säure entstehen müssen.

I. 0.2533 g derselben gaben 0.559 g Kohlensäure und 0.096 g Wasser.
II. 0.402 g derselben gaben 0.504 g Baryumsulfat.

	Ber. für $C_6H_4\begin{cases} SO_2C_6H_5 \\ SO_2C_6H_5 \end{cases}$		Gefunden I.	II.
C_{18}	216	60.3	60.2	— pCt.
H_{14}	14	3.9	4.2	— »
S_2	64	17.9	—	17.2 »
O_4	64	17.9	—	— »
	358	100.0		

[1]) Zur Kenntniss der aromatischen Sulfone. Diese Berichte X, 583.

Das Sulfon ist in Wasser unlöslich; Alkohol wie auch Benzol lösen es in der Siedhitze wenn auch nicht gerade reichlich, siedender Eisessig nimmt es in grösserer Menge auf und scheidet es beim Erkalten fast völlig in undeutlichen, unter dem Mikroskope in Gestalt von Nadeln oder wetzsteinförmigen Gebilden erscheinenden Krystallen ab.[1])

Phenylsulfon aus Benzolmetadisulfonsäure. Phenylenmetadiphenyldisulfon.

Molekulare Mengen Benzolmetadisulfonsäure[2]) (durch Zersetzung von reinem, bei 63° schmelzenden Chlorid mit Wasser erhalten) und Benzol wurden mit einem Ueberschuss von Phosphorsäureanhydrid im geschlossenen Rohre 8—9 Stunden auf 160—180° erhitzt, der zähflüssige dunkle Rohrinhalt in Wasser gegossen, das Benzol durch Erwärmen verjagt, dem Wasserunlöslichen durch siedenden absoluten Alkohol das Sulfon entzogen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt.

Die Ausbeute an Sulfon war eine weit geringere als aus der Sulfobenzidsulfonsäure. Bei einem Versuche z. B. blieb von 80 g Metadisulfonsäure die 50 g Baryumsalz entsprechende Menge der Säure unverändert.

---

[1]) Bekanntlich werden die Monosulfone durch nascirenden Wasserstoff nicht verändert, während dieses Agens auf die Disulfone reducirend einwirkt. Aethylendiphenyldisulfon giebt z. B. bei der Behandlung mit Natriumamalgam in Wasser Aethylalkohol und benzolsulfinsaures Natrium, schliesslich Natriumthiophenolat (R. Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone; Journ. f. pr. Chem. XXX). Auch das Phenylendiphenyldisulfon wird durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Flüssigkeit unter Bildung von benzolsulfinsaurem Salz leicht reducirt. Ob daneben Metadioxybenzol oder eine andere Verbindung, eventuell welche, entsteht, werden Versuche, die ich mir vorbehalte, ergeben. Ebenso beabsichtige ich das Verhalten des Phenylendiphenyldisulfons gegen Kali zu studiren. Die entsprechende Aethylenverbindung wird dadurch in Phenylsulfonäthylalkohol und benzolsulfinsaures Kalium gespalten. (A. a. O.) Verhielte sich die Phenylenverbindung analog, so würde sie durch Kali in sulfinsaures Salz und Phenylsulfonphenylalkohol übergeführt werden. Nach 12stündigem Erhitzen einer kleinen Menge des Sulfons mit alkoholischem Kali war allerdings der grösste Theil unverändert geblieben, aber aus der alkalischen, wässrigen Flüssigkeit, die nach der Beseitigung des Alkohols und des Sulfons blieb, schied Salzsäure eine relativ reichliche Menge eines krystallinischen Körpers ab, unzweifelhaft ein Product der Zersetzung des Sulfons. Dieses gab mit Zink und Salzsäure ein deutlich nach Thiophenol riechendes Gas, welches auf Bleipapier gelb färbend einwirkte.

[2]) Die Disulfonsäure wurde nach dem Vorgange von L. Barth und C. Sennhofer (Diese Berichte VIII, 1477) dargestellt.

0.1974 g des Sulfons gaben 0.438 g Kohlensäure und 0.075 g Wasser = 60.5 pCt. Kohlenstoff und 4.2 pCt. Wasserstoff. Die Formel $C_6H_4\begin{cases}SO_2C_6H_5\\SO_2C_6H_5\end{cases}$ verlangt 60.3 pCt. Kohlenstoff und 3.9 pCt. Wasserstoff.

Das nach Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}SO_2OH\ (1)\\SO_2OH\ (3)\end{cases} + 2C_6H_6 = 2H_2O + C_6H_4\begin{cases}SO_2C_6H_5\ (1)\\SO_2C_6H_5\ (3)\end{cases}$$

entstandene Sulfon besass alle Eigenschaften des aus Sulfobenzidmonosulfonsäure auf oben angegebene Weise erhaltenen gleich zusammengesetzten Körpers; sein Schmelzpunkt z. B. lag, wie der dieser Verbindung, bei 190—191°.

Wenn somit das aus Benzolmetadisulfonsäure und Benzol entstehende Sulfon identisch ist mit dem aus Sulfobenzidmonosulfonsäure und Benzol sich unter gleichen Bedingungen bildenden Sulfone, so folgert daraus, dass sich die beiden schwefelhaltigen Substituenten in der Sulfobenzidsulfonsäure in derselben Stellung befinden müssen, wie in der Benzoldisulfonsäure, wonach die Sulfobenzidmonosulfonsäure eine Metasäure darstellt. Gleich wie beim Behandeln von Benzolmonosulfonsäure mit Schwefelsäure bekanntlich vorwiegend Benzolmetadisulfonsäure entsteht, so tritt demnach auch bei der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Sulfobenzid der Substituent SO_2OH zu der vorhandenen Gruppe: $SO_2C_6H_5$ in die Metastellung. Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Analogie stattfinden würde, liess es angezeigt erscheinen, das aus der Sulfobenzidsulfonsäure erhaltene Sulfon zunächst mit dem Sulfone aus der Benzolmetadisulfonsäure, dem Phenylenmetadiphenyldisulfon, zu vergleichen.

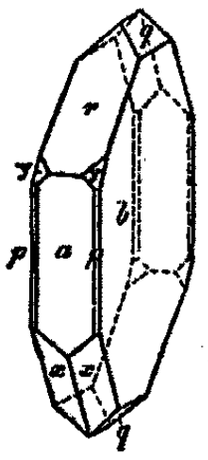
Ich erinnere daran, dass ich dieses Sulfon schon gelegentlich meiner Arbeit über die Synthese der Sulfone aus Kohlenwasserstoffen und den Chloranhydriden von Sulfonsäuren mittelst Aluminiumchlorid — aus dem Chloride der Benzoldisulfonsäure und Benzol — gemeinschaftlich mit H. Beckurts vergeblich darzustellen versucht habe.[1]) Neuere Versuche führten zu keinem günstigeren Resultate. Es entstanden bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Benzolmetadisulfonchlorid unter träger Abspaltung von Salzsäure immer dunkle harzige Körper, welche das gesuchte Sulfon, wenn überhaupt, höchstens in ganz untergeordneten Mengen enthalten konnten, da sowohl Benzol als auch Alkohol ihnen kaum etwas entzog. Ebenso wenig scheint sich die Methode zur Ueberführung des Chlorids der Sulfobenzidsulfonsäure in das Phenylsulfon zu eignen; auch hier vollzog sich die Abspaltung von Salzsäure nur träge und entstanden vorwiegend dunkle harzige, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Körper.

[1]) Diese Berichte XI, 2066.

Bei Behandlung der **Sulfobenzidsulfonsäure** mit trockenem Chlor unter gelindem Erwärmen im zerstreuten Tageslichte bildeten sich unter Abspaltung der Gruppe SO_2 als Chlorschwefelsäure, Chlorsubstitute des Benzols. Durch Einwirkung von 4 Molekülen Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül des Chlorids der Säure unter Druck bei etwa 180° entstanden ebenfalls gechlorte Benzole, neben Chlorschwefel, Chlorsulfonsäure, Phosphoroxychlorid und wahrscheinlich auch Sulfurylchlorid. Brom wirkte auf die wässrige Lösung der Säure selbst bei längerem Erhitzen auf 150° im geschlossenen Rohre kaum ein; nascirender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) liess sie völlig unverändert. Durch Kaliumpermanganat in wässriger Lösung wurde die Säure nicht in einfache Oxydationsproducte übergeführt, vielmehr sofort unter Bildung von Schwefelsäure, Oxalsäure und Kohlensäure völlig zerstört.

Beim Zusammenschmelzen mit Aetzkali resultirten schweflige Säure, Phenol, Spuren von Phenylmercaptan, sowie hochsiedende schwefelhaltige Körper, deren Eigenschaften von ihrer näheren Untersuchung Abstand nehmen liessen.

Es mögen hier die Resultate der krystallographischen Messungen des Chloranhydrids der Benzolmetadisulfonsäure, welche Herr Dr. Köbig schon vor geraumer Zeit im mineralogischen Institute des Herrn Prof. Dr. Groth gütigst vorgenommen hat, einen Platz finden.



Chloranhydrid der Benzolmetadisulfonsäure.

Monosymmetrisch:

$a : b : c = 1.1991 : 1 : 0.8688.\ \beta = 85° 44'.$

Die Krystalle (s. Fig.) sind dick tafelförmig nach b (010) $\infty\breve{P}\infty$ und zeigen ausserdem: a (100) $\infty P\infty$, r(101) $-P\infty$, x(211) $+2P2$, q(011)$\breve{P}\infty$, y(211) $-2P2$, an einem einzigen Krystalle $f(\bar{1}01) + P\infty$ und m(210) $\infty P2$.

Winkel	Beobachtet	Berechnet
(100) (101)	*51° 18′	—
(100) (011)	*86° 42′	—
(011) (010)	*49° 6′	—
($\bar{2}$11) (010)	62° 51′	63° 1′
(211) (010)	64° 16′	64° 33′
(210) (010)	59° 7′	59° 13′

Optische Axenebene b (010).

---

507. Robert Otto: Ueber das Verhalten des Sulfobenzids und des Sulfotoluids gegen schmelzendes Kali.

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

(Eingegangen am 2. August.)

Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Versuche, die Constitution der Monosulfonsäure des Sulfobenzids durch Spaltung derselben in Körper von bekannter Constitution zu ermitteln, hat Hr. Dr. Böttinger auf meine Veranlassung die Güte gehabt, das Verhalten der beiden einfachsten Sulfone der aromatischen Reihe gegen schmelzendes Kali zu studiren. Ich erlaube mir, über die von ihm gewonnenen Resultate auf Grund seiner mir vorliegenden Mittheilungen in Nachstehendem zu berichten.

Trägt man Sulfobenzid in kleinen Antheilen in schmelzendes Kali, so erfolgt sofort lebhafte Reaction. Es entweichen Dämpfe, welche den Geruch des Diphenyls besitzen. Auf dem Kali lagert sich anfangs eine zähflüssige, dunkelgefärbte Masse ab; erst nach andauerndem Umrühren erlangt die Schmelze homogenes Aussehen und schäumt alsdann.

Die Dämpfe wurden in einem Trichter aufgefangen, der über die als Schmelzgefäss dienende Silberschale gestülpt war. Das Condensationsproduct liess sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Sulfobenzid (Schmelzpunkt 128—129°), welches sich der Reaction entzogen hatte, und in Diphenyl (Schmelzpunkt 70—71°) [1]) zerlegen. Ein Versuch, bei welchem als Schmelzgefäss eine Retorte mit angefügter Vorlage diente, führte zu demselben Resultate.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und dann mit Schwefelsäure angesäuert. Unter Entweichen von schwefliger Säure schied sich eine kleine Menge eines gelbgrauen Körpers aus, der nicht näher untersucht wurde. Nach der Entfernung desselben durch Filtration wurde die Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug vom Aether befreit und dann der fractionirten Destillation unterworfen.

Die unterhalb 300° übergehende Flüssigkeit (a) ist farblos und riecht nach Phenol. Oberhalb 300°, etwa bis 350°, geht nur wenig, zuletzt gelb gefärbte Flüssigkeit (b) über. Der verkohlende Retortenrückstand entwickelt ziemliche Mengen schwefliger Säure.

Die Flüssigkeit a wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, die alkalische Lösung vom ungelöst gebliebenen Oele (c) getrennt und mit Schwefelsäure angesäuert. Das sich abscheidende Oel besitzt den

---

[1]) Hr. Crafts hat den Siedepunkt des Diphenyls mit seinem Luftthermometer bei 251.3°—252.8° unter 714.7 mm Druck gefunden.

Geruch des Phenols. Es wurde in Aether gelöst, die ätherische Lösung nach dem Entwässern verdunstet, der Rückstand destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 181—185° über (I), einige Tropfen zwischen 185—200°, der minimale Rest erst oberhalb 300°.

Das zwischen 181 — 185° Uebergegangene (I) besass alle Eigenschaften des Phenols. Ihm hafteten Spuren von Thiophenol an. Es zeigte den charakteristischen Geruch nach dieser Verbindung, und seine wässrige Lösung gab mit Bleiacetat eine geringe Menge eines gelben Niederschlags (Phenylbleimercaptid).

Das Oel c lieferte bei der Destillation mit Wasserdampf eine reichliche Menge eines Oeles, welches in Aether übergeführt und nach dem Verjagen des Aethers von neuem der Destillation unterworfen wurde; unterhalb 275° gingen kleine Mengen von Diphenyl über; die Hauptmenge destillirte zwischen 275—290°. Aus ihr schied sich beim Stehen noch Diphenyl aus. Nach mechanischer Entfernung dieser Verbindung bestand das Product vorwiegend aus Phenylsulfid: $(C_6H_5)_2S$. Dementsprechend lieferte es bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure im Wesentlichen Diphenylsulfon (Schmelzpunkt 128°).

Aus dem nicht mit Wasserdämpfen flüchtigen Antheile des Oeles c krystallisirte nach längerem Stehen eine sehr geringe Menge eines weissen, bei ungefähr 154° schmelzenden Körpers, der über 80 pCt. Kohlenstoff enthielt.

Hiernach zerfällt das Sulfobenzid bei der Einwirkung von schmelzendem Kali, unter Bildung von schwefligsaurem Salze, im wesentlichen in Phenol und Diphenyl, daneben entstehen in geringer Menge Phenylsulfid, Phenylmercaptan und andere nicht definirbare Körper. Bei einem sorgfältig ausgeführten Versuche wurden aus 10 g des Sulfons 12 g Tribromphenol, entsprechend 79.1 pCt. der theoretischen Ausbeute an Phenol erhalten.

Beim Schmelzen von Sulfotoluid (Paratolylsulfon) mit Kali entwichen Dämpfe, die den Geruch nach Diphenyl, modificirt durch den eines anderen Körpers, zeigten. Auf dem Kali lagerte sich zunächst eine dunkle, in der Hitze zu einem Oele schmelzende Masse ab, deren wässrige Lösung mit Salzsäure eine Fällung gab (Kresolkalium?). Die wässrige Lösung der Schmelze entwickelte beim Ansäuern mit Schwefelsäure viel schweflige Säure und liess ein Oel fallen, das in Aether mit Hinterlassung eines graugelben Körpers (s. oben) sich löste.

Die ätherische Lösung des Oels hinterliess beim Verdunsten dunkel gefärbte Krystalle vom charakteristischen Geruche des Parakresols, die mit Eisenchlorid eine schmutzigblaue Farbenreaction gaben. Das Product enthielt aber noch dickflüssige, hoch siedende, schwefelhaltige Verbindungen. Bei dem Versuche, dasselbe durch

Destillation in seine Bestandtheile zu zerlegen, erfolgte starke Zersetzung.

Hiernach zerlegt sich das *p*-Tolylsulfon beim Schmelzen mit Kali, analog dem Phenylsulfon, im wesentlichen in schweflige Säure, Parakresol und Diphenyl.

508. Wilhelm Königs und J. U. Nef: Ueber Py-3-Phenylchinaldinsäure und Py-3-Phenylchinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Darstellung des bisher unbekannten Py-3-Phenylchinolins ist schon von Geigy und Königs[1]) versucht worden, weil verschiedene Beobachtungen, namentlich über das Verhalten[2]) des Apocinchens und seiner Aether gegen Oxydationsmittel und gegen schmelzende Alkalien, darauf hinzudeuten schienen, dass das Py-3-Phenylchinolin als die Stammsubstanz des Apocinchens, und also auch der Chinaalkaloide, zu betrachten sei.

Seitdem hat diese Base noch an Interesse gewonnen durch die schönen Untersuchungen von G. Goldschmiedt, welcher nachwies[3]), dass auch ein Alkaloïd des Opiums, das Papaverin, sich höchst wahrscheinlich vom Py-3-Phenylchinolin ableitet.

Es ist uns jetzt gelungen, die zuletzt genannte Base darzustellen aus dem Py-3-Phenylchinaldin, welches Geigy und Königs (l. c.) zuerst durch Condensation von *o*-Amidobenzophenon mit Aceton und alkoholischem Kali gewonnen hatten.

Da das Phenylchinaldin durch verdünnte, schwefelsaure Chromsäurelösung nur sehr schwierig angegriffen wird, so fanden wir es zweckmässig, zunächst das Phtalon darzustellen und dann dieses zu oxydiren. Wir erhielten so mit der grössten Leichtigkeit und in befriedigender Ausbeute Phenylchinaldinsäure, welche beim Erhitzen

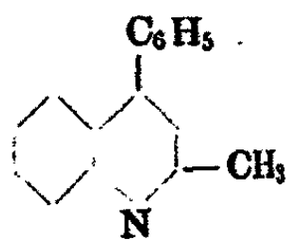
---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2400.

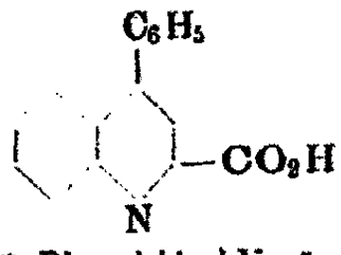
[2]) Comstock und Königs, Diese Berichte XVIII, 2379.

[3]) Wiener Monatshefte 1885, 954.

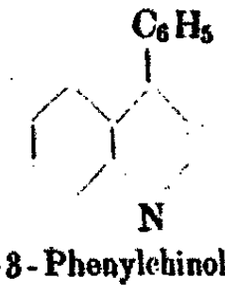
über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure abspaltet und nahezu quantitativ in Py-3-Phenylchinolin übergeht.



Py-3-Phenylchinaldin



Py-3-Phenylchinaldinsäure



Py-3-Phenylchinolin.

Das Py-3-Phenylchinaldin, von welchem wir ausgingen, stellten wir uns grösstentheils nach der schönen, synthetischen Methode dar, welche C. Beyer[1]) mittlerweile gefunden hat, indem wir Anilin, Salzsäure und ein Gemenge von Acetophenon und Paraaldehyd, welches mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlen gesättigt ist, erwärmten. Die Ausbeute betrug 20 pCt. des angewandten Acetophenons.

Phtalon des Py-3-Phenylchinaldins.

Dasselbe ist schon kurz von Geigy und Königs (l. c.) beschrieben worden. Zur Darstellung desselben empfiehlt sich folgende Methode, welche ebenso viel Phtalon liefert, als Base angewandt worden ist.

5 Theile Phenylchinaldin, 5 Theile Phtalsäureanhydrid und 1 Theil Chlorzink werden in einem Rundkölbchen auf 150—160° 6—8 Stunden erhitzt. Die Masse wird schliesslich steinhart; sie wird dann auf dem Wasserbade mit reiner, concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung digerirt. Diese Lösung wird dann allmählich auf Eiswasser gegossen, wobei das Phtalon in gelben Flocken ausfällt, während unverändertes Phenylchinaldin gelöst bleibt. Nach dem Abfiltriren wird das Phtalon mit verdünnter Sodalösung gekocht, um überschüssiges Phtalsäureanhydrid und ein in sehr geringer Menge entstehendes rothes Nebenproduct zu entfernen.

Oxydation des Phtalons zu Py-3-Phenylchinaldinsäure.

Ein Theil des so gereinigten bei 100° getrockneten Phtalons wird mit 10 ccm Wasser übergossen und auf dem Wasserbade erwärmt. Durch einen Tropftrichter lässt man langsam eine Lösung von $2^1/_2$ Theilen Chromsäure in 25 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure (circa 1 : 5) hinzufliessen, bis eine Probe des festen Productes nach dem Waschen mit Wasser sich klar in wenig verdünnter, heisser Natronlauge löst. Das Phtalon verwandelt sich allmählich in das chromsaure Salz der Phenylchinaldinsäure, welches specifisch

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 33, 420.

schwerer und dunkler gelb gefärbt ist als die ursprüngliche Verbindung. Man filtrirt nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser.

Das Chromat wird mit wenig Natronlauge zersetzt, die entstandene Lösung heiss filtrirt und das Filtrat mit Natronlauge versetzt, wobei das in überschüssiger Natronlauge sehr schwer lösliche Natronsalz der Phenylchinaldinsäure vollständig in farblosen Flocken ausfällt.

Nach dem Abfiltriren und Waschen mit verdünnter Natronlauge wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung des Natronsalzes die freie Phenylchinaldinsäure vollständig in gelben Nadeln ausgefällt.

So gefällt, enthält dieselbe immer noch Natron, und sie wurde deshalb wiederholt mit heissem Wasser gekocht. Schliesslich wurde sie mehrmals aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt und so in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 171° gewonnen.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz verlor Nichts an Gewicht beim Erhitzen auf 110° und ergab bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei folgende Zahlen:

Ber. für $C_{16}H_{11}NO_2$		Gefunden
C	77.11	77.26 pCt.
H	4.42	4.86 »

Die Ausbeute an Py-3-Phenylchinaldinsäure beträgt etwa die Hälfte des angewandten Phtalons.

Die Säure löst sich schwer in allen neutralen Lösungsmitteln. Am leichtesten ist sie löslich in heissem, verdünnten Weingeist und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben Nadeln.

Sie bildet Salze mit Säuren und mit Basen. Besonders schön ist das salzsaure Platindoppelsalz, welches sich langsam in langen, gelben Nadeln ausscheidet bei Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Säure in Salzsäure; beim Erwärmen löst es sich leicht wieder auf.

Das chromsaure Salz scheidet sich langsam aus in gelben, platten Nadeln bei Zusatz von Kaliumbichromat zu einer Lösung des schwefelsauren Salzes.

Von den Salzen der Phenylchinaldinsäure mit Basen ist besonders das Natron- und das Kalisalz charakteristisch. Beide werden vollständig ausgefällt in farblosen Nadeln durch überschüssige Natron- oder Kalilauge.

Das Natronsalz krystallisirt aus Wasser, das wenig Natronlauge enthält, in farblosen, breiten Nadeln, die in kaltem Wasser nicht leicht löslich sind.

Das Silbersalz wird als farbloser, flockiger Niederschlag gefällt durch Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des Natronsalzes. Es ist beständig und wird beim Kochen krystallinisch. Auf Zusatz von

Chlorcalcium, Bleinitrat, Kupfervitriol zu einer Lösung des Natronsalzes fallen schwerlösliche, flockige Niederschläge, die beim Erwärmen etwas dichter werden.

Das Barytsalz krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in federartigen, feinen Krystallen.

Py-3-Phenylchinolin.

Dasselbe entsteht in fast quantitativer Ausbeute auf folgende Weise:

Py-3-Phenylchinaldinsäure wird in Portionen von je 1 g in Reagensgläsern gebracht und diese werden, nachdem sie auf Wasserbadtemperatur vorgewärmt sind, vorsichtig in ein Metallbad eingetaucht, welches auf 180—190° erwärmt ist. Es erfolgt eine lebhafte Gasentwickelung, welche in etwa 15 Minuten beendet ist.

Das Reactionsproduct wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, von einer geringen Menge fester Substanz abfiltrirt und die saure Lösung darauf mit Aether ausgeschüttelt. Auf Zusatz von Ammoniak zu der Lösung des schwefelsauren Salzes, welche man mit Thierkohle gekocht hat, fällt die freie Base zunächst ölig aus und erstarrt dann rasch beim Kratzen mit einem Glasstab.

Die Base wird gereinigt durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist und stellt dann schneeweisse krystallinische Flocken vor vom Schwelzpunkt 61—62°, welche beim Erhitzen unzersetzt flüchtig sind.

Die lufttrockne Substanz verlor beim Erwärmen auf 110° wenig an Gewicht und ergab bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.80	87.46 pCt.
H	5.37	5.74 »
N	6.83	6.96 »

Das Py-3-Phenylchinolin löst sich äusserst leicht in Alkohol, Aether und den meisten indifferenten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser. Aus Aether oder Ligroïn krystallisirt es in farblosen, prächtigen Nadeln.

Das schwefelsaure sowohl wie das salzsaure Salz ist leicht löslich, und beide fluoresciren in stark verdünnter Lösung blauviolett.

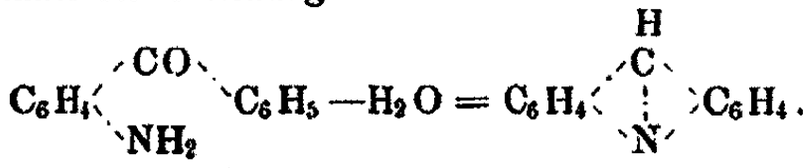
Das pikrinsaure Salz ist gelb und löst sich schwer in Alkohol, woraus es schön krystallisirt. Das chromsaure Salz krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht beim Erwärmen. Das Platinsalz krystallisirt in gelben, vierseitigen Tafeln, die schwer löslich sind in heissem Wasser. Eine Platinbestimmung des bei 120° getrockneten Platin-

salzes, welches kein Krystallwasser enthielt und gegen 245° schmolz, ergab 24.10 pCt. Platin statt der berechneten 23.74 pCt. für $[C_{15}H_{11}N, HCl]_2PtCl_4$.

Als wir die Versuche von Geigy und Königs über die Darstellung von Py-3-Phenylchinaldin wiederholten, beobachteten wir, dass bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von *o*-Nitrobenzylchlorid und reinem Benzol unter den angegebenen Bedingungen ausser dem früher beschriebenen Hauptproduct, dem *o*-Nitrodiphenylmethan, regelmässig geringe Menge basischer Körper gebildet werden. Durch Behandlung der sauren, stark fluorescirenden Lösung derselben mit salpetrigsaurem Natron erhielten wir eine noch nicht genauer untersuchte, phenolartige Substanz, ferner schien sich ein Nitrosamin zu bilden, und ausserdem widerstand ein basisches Product der Einwirkung der salpetrigen Säure. Dieses letztere giebt ein schwer lösliches, chromsaures Salz, welches aus heisser, sehr stark verdünnter Chromsäurelösung in langen, rothgelben Nadeln krystallisirt; die durch Ammoniak in Freiheit gesetzte Base krystallisirt aus sehr viel kochendem Wasser in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 107°. Ihre Dämpfe reizen heftig zum Niessen. Die verdünnten sauren Lösungen der Salze zeigen die charakteristische, intensiv blaue Fluorescenz der Akridinsalze.

In ihrem ganzen Verhalten zeigt also die regelmässig, wenn auch in geringer Menge auftretende, tertiäre Base völlige Uebereinstimmung mit dem Akridin.

Eine glatte Bildungsweise dieser Base liess sich erwarten von der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das *o*-Amidobenzophenon, gemäss der Gleichung:



$$C_6H_4\begin{cases}CO\\NH_2\end{cases}C_6H_5 - H_2O = C_6H_4\begin{cases}C\\\vdots\\N\end{cases}C_6H_4.$$

Wir erwärmten daher 1 g *o*-Amidobenzophenon mit 1 g Chlorzink und wenig Wasser 2—3 Stunden auf 200°, erhielten so indessen keine Spur Akridin, sondern reichliche Mengen Benzoësäure (0.2 g) und Anilin, neben etwas Harz und einer geringen Menge eines festen, schwächer basischen Productes.

Die aus heissem Wasser umkrystallisirte Säure zeigte den Schmelzpunkt 120° und die sonstigen Eigenschaften der Benzoësäure. Das Anilin wurde durch den Geruch, die Chlorkalkreaction und die Ueberführung in Phenol identificirt.

Diese gänzlich unerwartete Spaltung des *o*-Amidobenzophenons in Benzoësäure und Anilin beruht wahrscheinlich auf einer Umlagerung in das isomere Benzanilid, welches dann durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser in seine Componenten zerfällt.

Eine Umlagerung von gerade entgegengesetzter Art findet nach Otto Fischer und Besthorn[1]) bekanntlich statt beim Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink, indem hierbei zunächst das isomere *o*-Amidoacetophenon entsteht, welches sich dann unter Abspaltung von Wasser zu Flavanilin condensirt.

Es sei schliesslich noch hingewiesen auf die interessante Umlagerung eines stickstoffhaltigen Benzophenonderivats in einen Abkömmling des Benzanilids, welche E. Beckmann[2]) kürzlich constatirt hat. Nach ihm liefert das Diphenylacetoxim, $\begin{matrix} C_6H_5 . C . C_5H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$, bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid Benzanilidimidchlorid, $\begin{matrix} C_6H_5N : C . C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

wir jetzt das saure Silbersalz der ersteren Säure ebenso wie früher dasjenige der Oxychinolinsäure der trocknen Destillation unterworfen. In der That erhielten wir auch in diesem Fall ein krystallisirtes Destillat, welches nach Schmelzpunkt (106°) und Verhalten gegen Lösungsmittel, gegen Eisenchlorid und gegen Bromwasser identisch ist mit dem von Geigy und Koenigs [1]) beschriebenen Oxypyridin. Behandlung mit Bromwasser führt das aus dem Carbostyril erhaltene Oxypyridin genau so wie das aus Oxychinolinsäure und Oxynikotinsäure (resp. Cumalinsäure) gewonnene Product in ein bei 206° schmelzendes, aus heissem Wasser in weissen Nadeln krystallisirendes Dibromoxypyridin über.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_3Br_2NO$
Br	63.46	63.24 pCt.

Kann nach alledem die Identität der Oxypyridine aus Oxychinolinsäure, aus Cumalinsäure und aus Carbostyril als erwiesen gelten, so bringt die zuletzt genannte Bildungsweise dieses Oxypyridins oder »Pyridons« den willkommenen und sicheren Beweis für die frühere Ansicht, dass in demselben der Sauerstoff dieselbe relative Stellung 1 zum Stickstoff einnimmt wie im Carbostyril, d. h., dass er auch in diesem Oxypyridin resp. Pyridon an das dem Stickstoff benachbarte Kohlenstoff-Atom gebunden ist. Es ist damit also eine weitere Grundlage für die Ortsbestimmung der Pyridinderivate gewonnen.

Schliesslich möchten wir noch darauf aufmerksam machen, dass also beim Schmelzen von Chinolinsäure mit Kali der Sauerstoff ebenso in die 1-Stellung zum Stickstoff tritt, wie dies Körner und Koenigs früher bei der durchaus analogen Ueberführung von Cinchoninsäure in die entsprechende Oxysäure nachgewiesen haben.

---

510. E. A. Wülfing: Untersuchung zweier Glimmer aus den Gneissen des Rheinwaldhorn-Massivs. Graubünden.

(Eingegangen am 14. August.)

Bei der petrographisch-geologischen Untersuchung der krystallinischen Schiefer, welche den nördlichen Theil des Rheinwaldhorn-Massivs in Graubünden bilden, machte Hr. Dr. C. Schmidt die Beobachtung, dass unter den grünen Glimmern der dort herrschenden Gneisse sich sowohl scheinbar optisch einaxige als auch deutlich optisch zweiaxige finden. Unter 37 Handstücken enthielten 19 einaxigen, die übrigen zweiaxigen Glimmer; beide zeigten gleichwohl

[1]) Diese Berichte XVII, 589.

nach einer vorläufigen Prüfung grosse Aehnlichkeit bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung, so dass eine nähere Untersuchung der chemischen und optischen Eigenschaften von Interesse sein konnte.

Hr. Dr. C. Schmidt hatte die Gefälligkeit, mir für eine solche Untersuchung das Material zu überlassen.

Um für die chemische Analyse eine möglichst einheitliche Substanz zu gewinnen, wurde zunächst das gröblich zerkleinerte Gestein des einen Handstücks durch zwei Siebe von verschiedener Maschenweite auf ein geeignetes Korn — von etwa $1^1/_2$ bis 2mm Durchmesser — gebracht. Die erste Trennung nach dem Volumgewicht, mittelst der von Church und Thoulet vorgeschlagenen und von Goldschmidt besonders in Anwendung gebrachten Kaliumquecksilberjodidlösung [1]), lieferte einen Glimmer, welcher unter dem Mikroskop nur noch geringe Feldspathbeimengung erkennen liess. Durch nochmaliges Zerkleinern, Sieben und Behandeln mit der gleichen Lösung gelang es, ein unzweifelhaft reines Product zu erhalten. Von demselben wurde nunmehr ebenfalls mittelst der Thoulet'schen Lösung ein Theil ausgesondert, dessen Volumgewicht zwischen den Grenzen 2.887 und 2.846 lag. Diese Substanz, die grössere Hälfte der gewonnenen Menge, diente zur Analyse; sie mag im Folgenden als Glimmer I bezeichnet werden. Das andere Handstück ist genau in derselben Weise behandelt worden, indessen lag das Volumgewicht des daraus gewonnenen Glimmers, den ich Glimmer II nenne, zwischen weiteren Grenzen; zur Analyse wurde der schwerste Theil mit dem Volumgewicht 2.916—2.873 gewählt.

Eine qualitative Vorprüfung ergab für beide Glimmer, ausser den quantitativ bestimmten Elementen, Calcium und Lithium in so geringen Spuren, dass sie nur auf spectral-analytischem Wege nachzuweisen waren. Fluor liess sich auf qualitativem Wege nicht nachweisen, und es mag hier gleich im Voraus erwähnt werden, dass bei Glimmer I auch eine genaue quantitative Bestimmung zu einer äusserst kleinen Menge führte; ja, das Resultat liess überhaupt nicht mit Sicherheit auf die Gegenwart von Fluor schliessen, und deshalb glaubte ich, bei der grossen Aehnlichkeit beider Glimmer in chemischer Beziehung, von einer quantitativen Bestimmung des Fluors in Glimmer II Abstand nehmen zu können.

Die quantitative Analyse wurde nach den allgemein üblichen Methoden ausgeführt; hervorgehoben kann werden, dass das auf das Feinste zerriebene Pulver in einem mit Toluol gefüllten Victor-Meyer'schen Thermostaten bei 108° bis zu constantem Gewicht getrocknet wurde und dass die Niederschläge doppelt gefällt und auf ihre Reinheit geprüft worden sind. Die Kieselsäure aus beiden

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie 20, 391.

Glimmern hinterliess nach ihrer Verflüchtigung mit Flusssäure einen Rückstand, der sich unter dem Mikroskop und durch die Prüfung mittelst der Phosphorsalzperle mit Sicherheit als Rutil erwies. Derselbe bildet theils kleine Säulen, theils sagenitartige Verwachsungen feiner Nadeln. Bei Glimmer II waren dem Rutil noch einige schwach pleochroitische Körner beigemengt, welche am ehesten als Turmalin gedeutet werden konnten. In Ermangelung der nöthigen Vorrichtung, um die von Professor E. Ludwig angegebene und von L. Sipöcz zweckmässig abgeänderte Methode der Wasserbestimmung durch Aufschliessen mit kohlensaurem Alkali [1]) in Anwendung zu bringen, ermittelte ich den Wassergehalt durch Glühen des Pulvers im schwer schmelzbaren Glasrohr und directe Wägung im Chlorcalciumrohr.

Die Analysen lieferten nun folgende Zahlen:

	Glimmer I.	Glimmer II.
TiO_2	0.11	0.18
SiO_2	47.69	47.72
Al_2O_3	28.30	25.96
Fe_2O_3	1.02	1.76
FeO	3.88	6.55
MgO	2.72	2.30
K_2O	9.06	10.18
Na_2O	1.87	1.70
H_2O	4.07	3.42
	98.72	99.77

Um zu versuchen, diese Resultate nach der Tschermak'schen Theorie [2]) zu deuten, wurden zunächst für Eisenoxyd, Eisenoxydul und Natron die äquivalenten Mengen Thonerde, Magnesia und Kali eingeführt und die Titansäure in Abzug gebracht. Auf diese Weise gelangt man zu den unter Ia und IIa aufgeführten Zahlen, während unter Ib und IIb deren Umrechnung auf 100 beigefügt ist.

	Ia.	Ib.	IIa.	IIb.
SiO_2	47.69	48.93	47.72	49.23
Al_2O_3	28.95	29.70	27.09	27.95
MgO	4.87	5.00	5.94	6.13
K_2O	11.89	12.20	12.76	13.16
H_2O	4.07	4.17	3.42	3.53
	97.47	100.00	96.93	100.00

Hieraus ergeben sich die Verbindungsverhältnisse:

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	K_2O	H_2O
Glimmer I	0.8155	0.2895	0.1250	0.1298	0.2317
Glimmer II	0.8205	0.2724	0.1532	0.1400	0.1961

[1]) Zeitschrift für anal. Chemie 17, 206.

[2]) Sitzungsb. d. k. Akad. der Wissenschaften, I. Abth., Juni-Heft 1878.

Vertheilt man auf dieselben die drei Glimmermoleküle:

$$K = Si_6 Al_6 H_6 O_{24}$$
$$M = Si_6 Mg_{12} O_{24}$$
$$S = Si_6 H_8 O_{24}$$ [1])

in der Weise, wie dies in den folgenden Tabellen geschehen ist, so zeigt das analytische Resultat des ersten Glimmers eine sehr gute Uebereinstimmung mit der Tschermak'schen Theorie. Bei Glimmer II ist 0.3 pCt. Wasser weniger gefunden worden, als diese Theorie verlangt, ein Ergebniss, welches angesichts der sonstigen Erfahrung, dass die Wasserbestimmung stets etwas zu grosse Zahlen ergiebt, auffallen muss. Ich möchte diese Differenz der Unvollkommenheit der von mir angewandten Methode zuschreiben.

Glimmer I.

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	K_2O	H_2O
	0.8155	0.2895	0.1250	0.1298	0.2317
$Si_6 Al_6 H_6 O_{24}$ . .	0.5790	0.2895	—	0.1298	0.1597
$Si_6 Mg_{12} O_{24}$ . .	0.0625	—	0.1250	—	—
$Si_{10} H_8 O_{24}$ . . .	0.1740	—	—	—	0.0696

Glimmer II.

	SiO_2	Al_2O_3	MgO	K_2O	H_2O
	0.8205	0.2724	0.1532	0.1400	0.1961
$Si_6 Al_6 H_6 O_{24}$ . .	0.5448	0.2724	—	0.1400	0.1324
$Si_6 Mg_{12} O_{24}$ . .	0.0766	—	0.1532	—	—
$Si_{10} H_8 O_{24}$ . . .	0.1991	—	—	—	0.0796

Das Verhältniss zwischen Kalium und Wasserstoff im Molekül M ist bei Glimmer I 0.1298 : 0.1597 und bei Glimmer II 0.1400 : 0.1324 oder, in abgerundeten Zahlen, 4 : 5 und 1 : 1. Erstere Proportion ist in einer Verbindung von

2 Molek. $K' = Si_6 Al_6 H_3 K_3 O_{24}$ mit
1 Molek. $K = Si_6 Al_6 H_4 K_2 O_{24}$

enthalten [2]), letztere findet sich in dem Molekül K' vor. Es lassen sich somit die beiden Glimmer als molekulare Mischungen nach folgenden Verhältnissen betrachten:

Glimmer I . . . 18K'.9K.3M.5S
Glimmer II . . . 14K'.2M.3S.

Die Gegenüberstellung der Zahlen zeigt, dass die procentische Zusammensetzung dieser molekularen Gemische derjenigen, welche die Analyse der beiden Glimmer ergeben hat, sehr nahesteht.

---

[1]) a. a. O. S. 46.
[2]) a. a. O. S. 10.

	I.		II.	
	Berechnet	Gefunden	Berechnet	Gefunden
SiO_2 . . .	49.10	48.93	49.10	49.29
Al_2O_3 . . .	29.57	29.70	27.99	27.95
MgO . . .	5.13	5.00	6.23	6.13
K_2O . . .	12.04	12.20	12.82	13.16
H_2O . . .	4.16	4.17	3.86	3.53
	100.00	100.00	100.00	100.00

Soweit es das Material gestattete, wurde versucht auch die physikalischen Eigenschaften der beiden Glimmer festzustellen. Das Volumgewicht ist schon oben angegeben. Glimmer I tritt in verhältnissmässig grossen Blättchen auf, so dass sich einzelne 4—5 mm grosse Individuen aus dem Gestein isoliren lassen. Er ist licht graugrün gefärbt, in den dünnsten Blättchen fast farblos; im convergenten, polarisirten Licht erhält man in der Regel das Interferenzbild eines einaxigen Körpers, und nur selten glaubt man bei Drehung in der Horizontalebene wahrzunehmen, dass das Kreuz sich leicht öffnet. Erhitzt man auf hohe Temperatur, so werden die Blättchen deutlich zweiaxig, nehmen aber nach der Abkühlung sehr bald wieder scheinbar einaxigen Charakter an. Die Doppelbrechung ist negativ. Versuche, die Lage der Axenebene zum charakteristischen Strahl der Schlagfigur zu bestimmen, führten zu keinem sichern Resultat, doch scheint ein Glimmer erster Art vorzuliegen. Abgesehen von den vereinzelten Rutilmikrolithen wurden selbst unter dem Mikroskop keinerlei Einschlüsse wahrgenommen. Glimmer II tritt in kleineren Blättchen auf, deren Durchmesser 1 mm selten übersteigt, und ist dunkler gefärbt als Glimmer I, was besonders hervortritt, wenn man grössere Partien mit einander vergleicht. Er ist merklich pleochroitisch und deutlich zweiaxig mit einem scheinbaren Axenwinkel von 52°; die Doppelbrechung ist negativ, die Dispersion $v < \varrho$.

Mit Ausnahme des Axenwinkels und des Volumgewichtes sind die physikalischen Eigenschaften der beiden Glimmer nicht wesentlich verschieden; chemisch unterscheiden sie sich zwar durch den Eisenoxydulgehalt, doch nehmen die Moleküle K, M und S in ähnlichen Verhältnissen an der Zusammensetzung Theil. Nach den Resultaten der Analyse gehören beide Glimmer zu derjenigen Abtheilung der Muskovite, welche Tschermak als Phengite zusammenfasst, und soweit die Untersuchung zweier Repräsentanten einen Schluss gestattet, scheint also der Axenwinkel bei den Phengiten innerhalb weiter Grenzen zu schwanken. Dieser Schluss stimmt mit den Beobachtungen, welche Scheerer[1]) an einigen ebenfalls in Gneissen vor-

[1]) a. a. O. S. 34.

kommenden Glimmern gemacht hat, überein und widerspricht der Tschermak'schen Angabe über die Phengite insofern nicht, als der letztgenannte Forscher hervorhebt, dass die mit dem Namen Phengit bezeichnete Abtheilung einen kleineren Winkel der optischen Axen besitze als die normalen Muskovite.

Die Analysen wurden in den vergangenen Osterferien im mineralogischen Institut der Universität Greifswald ausgeführt. Hr. Prof. E. Cohen hat mir dabei in zuvorkommendster Weise zur Seite gestanden, und es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm hier meinen Dank auszusprechen.

---

511. Heinrich Goldschmidt und Moritz Hönig: Ueber Nitrochlortoluole und Chlortoluidine.

(Eingegangen am 14. August.)

Ueber die Producte der Nitrirung der Chlortoluole liegen noch ziemlich unvollständige, zum Theil sich widersprechende Angaben vor. Die Nitrirung des *p*-Chlortoluols ist von Wroblewsky[1]), sowie von Engelbrecht[2]) untersucht worden. Ueber die Nitrirung von *o*-Chlortoluol sind noch keine bestimmten Angaben gemacht. Da jetzt durch die Methode von Sandmeyer ein einfacher Weg gegeben ist, um ausgehend von *p*- und von *o*-Toluidin zu den entsprechenden Chlortoluolen zu gelangen, so haben wir es unternommen, die Nitrirung der Chlortoluole mit chemisch reinen Substanzen auszuführen, um die älteren Arbeiten zu controlliren und die bestehenden Widersprüche aufzuklären.

Nitrirung von *p*-Chlortoluol.

Wroblewsky hat aus einem *p*-Chlortoluol, das durch Chloriren von Toluol erhalten worden war, zwei Mononitrokörper gewonnen, welche beide flüssig waren, und von denen der eine, den er als *α*-Nitro-*p*-Chlortoluol bezeichnete, den Siedepunkt 243°, der andere, *β*-Nitro-*p*-Chlortoluol, den Siedepunkt 253° besass. Die *α*-Verbindung gab bei der Reduction ein flüssiges, bei 238° siedendes *α*-Chlortoluidin,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 168, 200.
[2]) Diese Berichte VII, 797.

die β-Verbindung gab ein festes β-Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° und vom Siedepunkt 241°. Zu ganz anderen Resultaten kam Engelbrecht, als er krystallisirtes *p*-Chlortoluol der Nitrirung unterwarf. Er erhielt zwei Nitro-*p*-Chlortoluole, die beide zum Erstarren zu bringen waren. Das von ihm als α-Nitro-*p*-Chlortoluol bezeichnete schmolz bei 8—9° und lieferte reducirt ein Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 28—29°. Sein β-Nitro-*p*-Chlortoluol besass den Schmelzpunkt 34—35°, das entsprechende Chlortoluidin schmolz bei 18—19°.

Bei der Nitrirung von reinem *p*-Chlortoluol können nur zwei Mononitrokörper entstehen von den Formeln $C_6H_3C\overset{1}{H}_3N\overset{2}{O}_2\overset{4}{Cl}$ und $C_6H_3C\overset{1}{H}_3\overset{3}{N}O_2\overset{4}{Cl}$. Ersteres, das *o*-Nitro-*p*-Chlortoluol, ist bereits von Beilstein u. Kuhlberg[1]) aus *o*-Nitro-*p*-Toluidin $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}O_2\overset{4}{N}H_2$ durch Ersatz der Amidgruppe durch Chlor erhalten worden. Es schmilzt bei 38°; das entsprechende Chlortoluidin wird als eine Base von niedrigem Schmelzpunkt beschrieben. Nähere Angaben fehlen. Wroblewsky (l. c.) spricht die Ansicht aus, sein Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° sei mit diesem identisch. Auch das *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}O_2\overset{4}{Cl}$, ist dargestellt. Gattermann u. Kaiser erhielten es aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}O_2\overset{4}{N}H_2$ [2]). Es zeigt den Schmelzpunkt 7° und den Siedepunkt 250—251°, das zugehörige *p*-Chlor-*m*-Toluidin schmilzt bei 29—30° und siedet bei 230°.

Reines *p*-Chlortoluol, das nach Sandmeyer's Methode aus *p*-Toluidin bereitet worden war und den constanten Siedepunkt 155.5° zeigte, wurde zuerst mit rauchender Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.47 behandelt, und zwar wurden auf 30 g Chlortoluol 90 g Salpetersäure genommen. Wir erhielten, als wir so operirten, stets neben Mononitrochlortoluolen erhebliche Mengen eines nicht destillirbaren festen Körpers, der die Zusammensetzung eines Dinitrochlortoluols besass. Die feste Verbindung wurde von den flüssigen Nitrirungsproducten durch fractionirte Destillation mit Wasserdämpfen getrennt und aus Alkohol und dann aus Aether umkrystallisirt. Der so gereinigte Körper stellte kleine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 76° vor. Der Stickstoffbestimmung zufolge ist er ein Dinitrochlortoluol.

I. 0.1705 g Substanz gaben bei 19° und 716 mm Druck 22 ccm feuchten Stickstoff.

II. 0.1589 g gaben bei 20° und 718 mm Druck 20 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden		Ber. für $C_7H_5ClN_2O_4$
N	I. 13.48	II. 13.48	12.93 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 158, 336.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2599.

Um die Bildung von Dinitrokörpern zu vermeiden, änderten wir das Nitrirungsverfahren folgendermassen ab: In 100 g *p*-Chlortoluol wurde unter guter Kühlung und Schütteln ein Gemisch von 120 g concentrirter Salpetersäure und 170 g Schwefelsäure tropfenweise eingetragen. Dann wurde die Mischung einige Stunden stehen gelassen, nachher in Wasser gegossen, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Wasser und mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium wurde der Aether verjagt und das zurückbleibende Oel destillirt. Die ganze Masse ging zwischen 200—250° über. Dinitrochlortoluol war nahezu gar nicht vorhanden. Dann wurde nochmals destillirt und in zwei Partieen aufgefangen. Was zwischen 240—245° überging, erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von langen Krystallnadeln. Die höher siedenden Antheile blieben flüssig. Die Krystalle wurden sorgfältig abgepresst und die trockene, feste Masse der Destillation unterworfen. Der Siedepunkt lag bei 239.5—240° (bei 718 mm Luftdruck). Das Destillat erstarrte zu einem festen Kuchen, der sich sehr leicht in Aether und Alkohol löste. Aus der ätherischen Lösung schieden sich farblose, lange Nadeln aus, die bei 38° schmolzen. Die Analyse bewies, dass ein Nitrochlortoluol vorlag:

0.1471 g gaben bei 19° und 722 mm Druck 11 ccm feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6ClNO_2$
N	8.15	8.16 pCt.

Dieses Nitro-*p*-Chlortoluol ist seinem Schmelzpunkt zufolge offenbar identisch mit dem von Beilstein und Kuhlberg gefundenen *o*-Nitro-*p*-Chlortoluol, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}O_2\overset{4}{Cl}$. Jedenfalls ist das von Engelbrecht beschriebene Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 34° derselbe Körper.

p-Chlor-*o*-Toluidin, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{2}{N}H_2\overset{4}{Cl}$.

Das Nitrochlortoluol vom Schmelzpunkt 38° wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt. Dann wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. In den ersten Partieen der Wasserdampfdestillation fand sich ein Oel von basischem Geruch, in den letzten Antheilen schied sich etwas von einem schwerflüchtigen, festen Körper ab, der seinen Eigenschaften zufolge ein Dichlortoluidin war, entstanden durch zu rasche und bei zu hoher Temperatur durchgeführte Reduction. In der That liess sich bei vorsichtigem Arbeiten seine Entstehung vermeiden. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit Aetzkali getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers destillirt. Wir erhielten so eine farblose Flüssigkeit vom constanten Siedepunkt 237° (bei 722 mm Druck). In einer Kältemischung erstarrte sie zu einer

weissen, krystallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei 21—22° gefunden wurde.

0.2769 g gaben nach Carius analysirt 0.2753 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für C_7H_8ClN
Cl	24.60	25.08 pCt.

Es lag also wirklich ein Chlortoluidin vor.

Das salzsaure Salz, $C_7H_8ClN\,HCl$ bildet schöne, farblose Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft röthen.

0.1679 g gaben beim Fällen der wässerigen Lösung mit Silbernitrat 0.1382 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für C_7H_8ClN, HCl
HCl	20.32	20.50 pCt.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_8ClN, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, wird durch Fällen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in Form von feinen, gelben Nädelchen erhalten.

0.1109 g lufttrockenes Salz gaben 0.0296 g Platin.

0.0684 g lufttrockenes Salz verloren beim Erhitzen auf 130° 0.0092 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_8ClN, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
Pt	26.69	26.69 pCt.
H_2O	4.24	4.93 »

0.0655 g bei 130° getrocknetes Salz gaben 0.0184 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_8ClN)_2PtCl_4$
Pt	28.09	28.08 pCt.

Die Acetylverbindung, $C_7H_6Cl.NH.C_2H_3O$ wurde durch anhaltendes Kochen der Base mit Eisessig, nachheriges Fällen der Eisessiglösung mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlags aus heissem Wasser erhalten. Wir bekamen so feine, lange, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich waren und den Schmelzpunkt 130—131° besassen.

0.1928 g gaben 14.1 ccm feuchten Stickstoff bei 723 mm Druck und 21°.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6ClNH.C_2H_3O$
N	7.91	7.63 pCt.

Vergleicht man diese Resultate mit den Angaben, die Engelbrecht über sein *β*-*p*-Chloramidotoluol macht, so findet man nahezu vollständige Uebereinstimmung. Der Schmelzpunkt der Base differirt nur um 2° von dem der unsrigen, der der Acetylverbindung stimmt vollständig überein. Da unser Chlortoluidin mit dem von Beilstein und Kuhlberg identisch ist, so ist die Ansicht Wroblewsky's, dass sein bei 83° schmelzendes Chlortoluidin das *p*-Chlor-*o*-toluidin sei, widerlegt.

Wie oben erwähnt, blieben bei der Destillation des rohen Mononitrokörpers die über 245° siedenden Antheile flüssig, während die niedriger siedenden erstarrten. Diese flüssig gebliebenen Partieen wurden der Fractionirung unterworfen. Die hierbei erhaltenen niedrigst siedenden Antheile schieden in der Kälte noch bedeutende Mengen des bei 38° schmelzenden Mononitrokörpers aus. Zwischen 250 und 253° sammelte sich eine grosse Quantität eines gelblich gefärbten Oeles an, das seiner Hauptmasse nach aus dem *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol bestehen musste. Versuche, das Oel zum Erstarren zu bringen, um es durch den Schmelzpunkt zu identificiren, missglückten; wahrscheinlich hinderte das noch in kleinen Mengen beigemischte Isomere das Festwerden. Doch sprach schon der Siedepunkt, der mit dem von Gattermann und Kaiser angegebenen nahe übereinstimmt, für das Vorliegen von *m*-Nitro-*p*-Chlortoluol. Die Untersuchung des Reductionsproductes bestätigte diese Vermuthung.

p-Chlor-*m*-Toluidin, $C_6H_3\overset{1}{C}H_3\overset{3}{N}H_2\overset{4}{Cl}$.

Der flüssige Nitrokörper wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt und die entstandenen Basen in der beim *p*-Chlor-*o*-Toluidin angegebenen Weise behandelt. Auch hier entstand eine geringe Menge eines schwer flüchtigen festen Körpers, der bei 66° schmolz und jedenfalls ein Dichlortoluidin war. Das Oel, welches das Hauptproduct der Reduction bildete, wurde fractionirt. Ein grosser Theil ging zwischen 228—230° über, dann stieg das Thermometer langsam bis 240°, und nach dem Abbrechen der Destillation erstarrte der Rückstand im Kolben zu einer festen Masse, offenbar die höher gechlorte Verbindung. Die zuerst übergegangene Flüssigkeit erstarrte beim Stehen zu einer krystallinischen, weissen Masse. Nach dem Abpressen besass sie den Schmelzpunkt 28°, während Gattermann und Kaiser für das *p*-Chlor-*m*-Toluidin 29—30° angeben.

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch die Analyse des salzsauren Salzes festgestellt. Dasselbe krystallisirt in farblosen Täfelchen und ist in Wasser leichter löslich als das des *p*-Chlor-*o*-Toluidins.

0.1083 g des Salzes gaben 0.082 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für C_7H_8ClN, HCl
HCl	20.09	20.50 pCt.

Die Acetylverbindung, $C_7H_6Cl.NH.C_2H_3O$, wurde durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid bereitet. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhielten wir lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97°. Gattermann und Kaiser geben den Schmelzpunkt des Acet-*p*-chlor-*m*-toluids zu 96° an.

0.216 g gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 720 mm Druck und 23°.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6ClNH.C_2H_3O$
N	7.54	7.63 pCt.

Engelbrecht findet für die zweite der von ihm dargestellten Basen ebenfalls den Schmelzpunkt 28°, hingegen ist der von ihm angegebene Schmelzpunkt der Acetylverbindung, 139—140°, unrichtig.

Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, findet sich das Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° nicht unter den vom *p*-Chlortoluol derivirenden Basen vor. Da Wroblewsky dasselbe aus einem durch directe Chlorirung von Toluol bereiteten *p*-Chlortoluol erhalten hat, so schien es uns wahrscheinlich, dass es aus *o*-Chlortoluol, das dem *p*-Chlortoluol beigemengt war, entstanden sei. Diese Vermuthung bestätigte sich.

Nitrirung von *o*-Chlortoluol.

Wir stellten uns nach Sandmeyer's Methode aus reinem *o*-Toluidin eine grössere Quantität *o*-Chlortoluol dar. Dieses zeigte den constanten Siedepunkt 155°. Die Nitrirung nahmen wir in der gleichen Weise wie bei der Paraverbindung vor, ebenso auch die Isolirung des Nitroproductes. Wir erhielten ein gelbliches Oel, das zwischen 248° bis 250° vollständig destillirte. Dieses Oel wurde mit Zinn und Salzsäure reducirt, die Reactionsmasse alkalisch gemacht und sodann mit Wasserdämpfen destillirt. Während das in der ersten Partie übergegangene Oel flüssig blieb, schied sich aus den späteren Fractionen eine feste, krystallinische Masse ab. Diese wurde abgepresst, wobei sie ganz weiss wurde, und dann einige Male aus Ligroïn umkrystallisirt. So wurden schöne, glänzende, flache Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 83° lag.

Jene Partie der Wasserdampfdestillation, die ein Oel enthielt, wurde mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung mit Kali getrocknet. Dann wurde der Aether vertrieben und die zurückbleibende Flüssigkeit destillirt. Die Destillation begann 228°, bei 236° wurde der Siedepunkt constant. Nun wurde die Vorlage gewechselt. Zwischen 236—237° ging der gesammte Kolbeninhalt über (bei einem Barometerstand von 725 mm). Als in diese Fraction ein Krystall des bei 83° schmelzenden Körpers eingetragen wurde, erstarrte die ganze Masse zu einem Brei weisser Krystalle. Diese wurde abgepresst und aus Ligroïn umkrystallisirt, worauf sie ebenfalls den Schmelzpunkt 83° zeigten. Die niedriger siedende Partie blieb bei der gleichen Behandlung flüssig. Bei längerem Stehen setzten sich nur wenige Krystalle aus derselben ab.

Der Körper vom Schmelzpunkt 83° war, wie die Analyse ergab, ein Monochlortoluidin.

0.1236 g gaben 11.5 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 725 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für C_7H_8ClN
N	10.03	9.89 pCt.

Um uns zu überzeugen, dass dieses Chlortoluidin mit dem von Wroblewsky, sowie auch von Henry und Radziszewski[1]) erhaltenen identisch ist, stellten wir das von Wroblewsky beschriebene Nitrat dar. Dieses bildete farblose Tafeln und schmolz unter Zersetzung bei 163—164°. Wroblewsky giebt dieselbe Krystallform und den Schmelzpunkt 165° an.

Damit war nachgewiesen, dass das Chlortoluidin vom Schmelzpunkt 83° nicht vom *p*-Chlortoluol, sondern vom *o*-Chlortoluol derivirt. Die vollständige Aufklärung seiner Constitution, sowie die Untersuchung der übrigen aus *o*-Chlortoluol entstehenden Verbindungen werden wir nach den Ferien in Angriff nehmen.

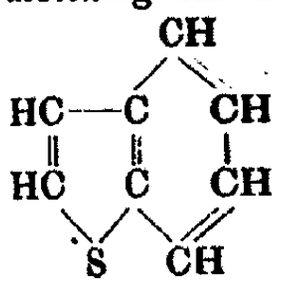
Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnicums.

---

512. A. Biedermann und P. Jacobson: Ueber eine dem Naphtalin entsprechende Verbindung der Thiophenreihe.

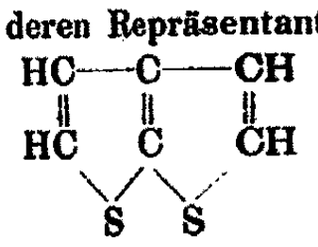
(Eingegangen am 14. August.)

Ueber Versuche zur Darstellung des Thionaphtens:



ist in letzter Zeit aus dem hiesigen Laboratorium wiederholt berichtet. Der Eine von uns hat das Oxyderivat desselben bereits beschrieben.[2])

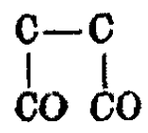
Die Theorie lässt aber die Existenz noch einer anderen Art von Naphtalinen der Thiophenreihe voraussehen, welche zwei Schwefelatome enthalten, und als deren Repräsentant eine Verbindung:



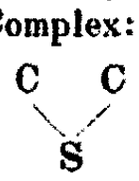
[1]) Diese Berichte II, 308, 599.
[2]) Diese Berichte XIX, 1617.

anzusehen ist. Diese zu erhalten, haben wir uns bemüht. Der leitende Gedanke für Erreichung dieses Zieles war der folgende.

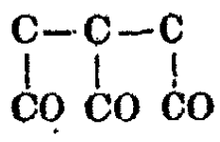
Nach den Untersuchungen von Volhard und Erdmann und von Paal geben viele Körper, welche die Atomgruppirung:



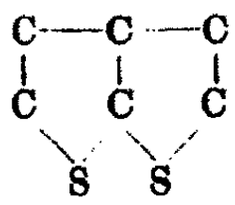
enthalten — wie Bernsteinsäure, Brenzweinsäure, Acetonylaceton, Lävulinsäure etc. —, mit Schwefelphosphor Thiophene, indem aus den beiden CO-Gruppen ein Complex:



entsteht. Es war daher zu hoffen, dass eine Verbindung, in welcher die Gruppe:



enthalten ist, bei entsprechender Behandlung zu dem Complex:



führen würde. Unter den Verbindungen, welche diese Bedingung erfüllen, ist nun die Citronensäure in beliebiger Menge zugänglich, und dieser Umstand musste dazu veranlassen, zunächst diese zur Ausführung des bezeichneten Planes als Ausgangspunkt zu wählen.

Der Versuch hat unsere Erwartung, auf diesem Wege zu jener Verbindung $C_6H_4S_2$, für welche wir die Bezeichnung »Thiophten« vorschlagen, zu gelangen, bestätigt.

Wir destillirten Citronensäure in Portionen von je 30 g aus Retorten mit dem doppelten Gewicht »Phosphortrisulfid«[1]), indem wir die entweichenden Dämpfe durch Wasser streichen liessen. Die

---

[1]) Unter Phosphortrisulfid verstehen wir selbstverständlich die durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. rothem Phosphor und 3 Aeq. Schwefel erhaltene Masse. Da in Lehrbüchern und Originalabhandlungen vielfach von Phosphortrisulfid wie von einer chemischen Verbindung gesprochen wird, so erscheint es angezeigt, an die Versuche von Ramme (diese Berichte XII, 940 und 1350, ausführlicher in dessen Dissertation, Göttingen 1879) und Dervin (Bull. de la soc. chim. [2] 41, p. 433) zu erinnern, nach welchen die Existenz einer chemischen Verbindung P_2S_3 höchst zweifelhaft erscheinen muss. Ueber die neuesten Angaben Isambert's vgl. Compt. rend. 102, 1386.

in einer grösseren Reihe solcher Operationen erhaltenen Destillate wurden nach Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. Die ersten Antheile des hindurchgeblasenen Wasserdampfes führen reichlich ein farbloses Oel mit sich, welches schwerer als Wasser ist. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, dann der Aether auf dem Wasserbade verjagt. Das nun hinterbleibende Oel wurde destillirt und ging zwischen 200 und 240°, der Hauptmenge nach zwischen 220 und 230° über.

Die an der Fraction 220 bis 230° vorgenommenen Schwefel-Bestimmungen lieferten für die Formel $C_6H_4S_2$ etwas zu niedrige Resultate (gefunden 44.63 pCt. und 44.86 pCt., berechnet 45.71 pCt.), und liessen demnach eine weitere Reinigung erforderlich erscheinen. Zu einer solchen bot sich nun ein einfacher Weg durch die Fähigkeit der neuen Verbindung, unter denselben Bedingungen, wie das Naphtalin, mit Pikrinsäure eine schön krystallisirende Doppelverbindung einzugehen, welche derjenigen des Naphtalins zum Verwechseln ähnlich ist.

Wenn man die Lösung des Thiophtens in etwa dem gleichen Volum absoluten Alkohols vermischt mit einer kalt-gesättigten, absolut-alkoholischen Pikrinsäurelösung, so findet sofort reichliche Abscheidung prächtiger, gelber Nadeln statt. Dieselben schmelzen bei 133° und sind in Alkohol und Benzol leicht löslich. Die folgenden, an der im Vacuum getrockneten Verbindung ausgeführten Analysen bestätigen die erwartete Zusammensetzung $C_6H_4S_2$, $C_6H_3O(NO_2)_3$.

0.9347 g gaben 0.6241 g pikrinsaures Ammoniak.
0.1515 g gaben 0.1930 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	62.05	62.16 pCt.
Schwefel	17.35	17.50 »

Aus der Pikrinsäureverbindung wurde nun das Thiophten durch Digestion mit Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt. Das abgeschiedene Oel siedete jetzt constant bei 224—226° [1]) (corr.) und lieferte bei der Analyse die folgenden Zahlen:

0.2099 g gaben 0.4002 g Kohlensäure und 0.0628 g Wasser.
0.0959 g gaben 0.3201 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
C	51.43	52.00 pCt.
H	2.86	3.33 »
S	45.72	45.82 »

[1]) Das Thiophen siedet 4° höher als Benzol; man konnte demnach erwarten, dass der Siedepunkt einer aus zwei Thiophenkernen bestehenden Verbindung denjenigen des entsprechenden Benzolderivates um circa 8° übersteigen würde. In der That liegt der beobachtete Siedepunkt fast genau um 8° höher, als der des Naphtalins (217°).

Das Thiophten bleibt bei —10° flüssig; es besitzt einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch, der nicht im mindesten an Schwefelverbindungen, sondern vielmehr an reine Theerkohlenwasserstoffe erinnert. Die Indopheninreaction giebt es in der Kälte erst nach längerem Stehen, sofort bei gelindem Erwärmen.

Die Ausbeute nach dem beschriebenen Verfahren ist eine nur geringe; sie betrug bei Verarbeitung von 500 g Citronensäure 3.3 g. Versuche, dieselbe durch Anwendung von citronensaurem Natron oder Citronensäureäther anstatt der freien Säure zu steigern, blieben bisher erfolglos. Von der Vermuthung ausgehend, dass die Hydroxylgruppe der Citronensäure den so wenig glatten Verlauf der Reaction bedingen könnte, haben wir auch die Tricarballylsäure der Destillation mit Schwefelphosphor unterworfen und in der That ein etwas besseres Resultat (aus 30 g Natronsalz 0.3 g Thiophten) erhalten. Doch ist die Differenz zu gering, um die relativ schwer zugängliche Tricarballylsäure der Citronensäure gegenüber als Ausgangsmaterial vortheilhafter erscheinen zu lassen.

Tetrabromthiophten, $C_6Br_4S_2$.

Thiophten wurde mit Bromwasser digerirt, so lange als letzteres noch entfärbt wurde. Die so erhaltene halbfeste Masse wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und bei Zimmertemperatur der Einwirkung von überschüssigem Brom einige Tage überlassen. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieben lange Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den constant bleibenden Schmelzpunkt 172° zeigten. Die Verbi- ung wird durch alkoholisches Kali nicht verändert und ist demnach ein Substitutionsproduct. Die Analyse zeigte, dass alle vier Wasserstoffatome des Thiophtens durch Brom vertreten sind.

0.0941 g gaben 0.1549 g Bromsilber und 0.0973 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Br	70.11	70.04 pCt.
S	14.07	14.20 »

Das Tetrabromthiophten krystallisirt aus Benzol in langen, weissen Nadeln; in Alkohol ist es schwer, in heissem Benzol leicht löslich.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

513. A. Michaelis: Ueber Natrium-Phenylhydrazin.

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 14. August.)

Gelegentlich einiger Versuche mit Phenylhydrazin machte ich die Beobachtung, dass sich Natrium in dem erwärmten Hydrazin mit Leichtigkeit auflöst, unter Entwicklung grosser Mengen von Ammoniakgas. Die nähere Untersuchung ergab, dass von 3 Molekülen Phenylhydrazin nahezu 2 Moleküle Natrium gelöst werden, indem sich eine feste Verbindung bildet, die als Natrium-Phenylhydrazin $C_6H_5N_2NaH_2$ anzusprechen ist, neben 1 Molekül Anilin und 1 Molekül Ammoniak, entsprechend der Gleichung:

$$3\,C_6H_5N_2H_3 + 2\,Na = 2\,C_6H_5N_2NaH_2 + C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

Die Einwirkung geht offenbar so vor sich, dass der durch das Natrium aus dem Phenylhydrazin verdrängte Wasserstoff 1 Molekül Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak reducirt:

$$2\,C_6H_5N_2H_3 + Na_2 = 2\,C_6H_5N_2NaH_2 + H_2,$$
$$C_6H_5N_2H_3 + H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_3.$$

Bei einem Versuch wurden von 20 g Phenylhydrazin 2.8 g Natrium gelöst und bei der nachfolgenden Destillation aus dem Oelbad 5.5 g Anilin erhalten, wobei das Natrium-Phenylhydrazin hinterbleibt, während sich nach den angegebenen Gleichungen 2.84 g Natrium und 5.74 g Anilin berechnen.

Zur Darstellung des Natriumphenylhydrazins wendet man zweckmässig einen Ueberschuss von Phenylhydrazin an, da die letzten Antheile des Natriums sich sonst nur nach sehr langem Erwärmen lösen. Man verfährt am besten in folgender Weise: 70 g Phenylhydrazin werden in eine mit dem Halse nach aufwärts gerichtete tubulirte Retorte gebracht, durch welche ein langsamer Strom trocknen Wasserstoffgases geleitet wird und allmählich 8 g Natrium (etwa $^1/_9$) eingetragen. Nachdem zwei bis drei kleine Stücke Natrium durch den Tubulus eingeworfen sind, erwärmt man das Phenylhydrazin bis zur eintretenden Reaction (in der Kälte erfolgt dieselbe nicht) und fügt dann das übrige Natrium nach und nach in kleinen Stückchen hinzu. Die Reactionswärme ist anfangs zur Lösung genügend, später muss man jedoch um die letzten auf der Flüssigkeit schwimmenden Natriumpartikelchen völlig in Lösung zu bringen, nochmals einige Zeit erwärmen. Die Flüssigkeit in der Retorte ist zuerst breiförmig, wird aber allmählich dünnflüssiger, weil das Natrium-Phenylhydrazin leichter in Anilin löslich ist als in Phenylhydrazin. Nachdem völlige Lösung eingetreten, richtet man den Retortenhals nach abwärts und destillirt aus dem Oelbad im luftverdünntem Raum das gebildete Anilin und

überschüssige Phenylhydrazin ab. Es ist dabei nöthig, die Temperatur des Oelbades nicht über 200 bis 210° steigen zu lassen, da das gebildete Natrium-Phenylhydrazin bei höherer Temperatur Neigung zeigt unter Entwicklung von Ammoniak und Stickgas in Mononatrium-Anilin überzugehn.

Das in der Retorte zurückbleibende Natrium-Phenylhydrazin bildet eine harte rothgelbe, durchsichtige Masse, die zerrieben ein itensiv gelb gefärbtes Pulver liefert. Es lässt sich nur aus der Retorte entfernen, indem man dieselbe zerschlägt, wobei man jedoch sehr vorsichtig verfahren muss, da einzelne, namentlich pulverförmige Theile der Natriumverbindung sich sehr leicht entzünden, so dass das ganze Product verloren gehen kann. Ich kann noch nicht sicher angeben, ob diese Eigenschaft dem fein vertheilten Natrium-Phenylhydrazin eigenthümlich ist, oder ob sie durch geringe Mengen von Natriumamid oder Natriumwasserstoff bewirkt wird. Für die meisten Verwendungen des Products ist es am zweckmässigsten zu der erkalteten Masse in die Retorte etwas trocknen Aether zu bringen und nach dem Zerschlagen der Retorte die anhängenden Stücke unter gleichfalls trocknem Aether zu zerreiben.

Das Natrium-Phenylhydrazin zieht an der Luft schnell Feuchtigkeit an, indem es zuerst weiss wird und dann zerfliesst. Mit Wasser bildet es sogleich Natronhydrat und Phenylhydrazin. Eine Natriumbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass ein Stückchen der frisch dargestellten Verbindung möglichst rasch in ein Glasstöpselgläschen gebracht, gewogen und die Verbindung dann in einem gleichfalls gewogenen Platintiegel gebracht wurde, wobei das Zurückwägen des Gläschens die Menge der angewandten Substanz ergab. In dem Tiegel wurde die Verbindung mit Wasser übergossen, ein Stück kohlensaures Ammonium hinzugefügt, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand anfangs gelinde, dann stark erhitzt, wobei Natriumcarbonat hinterbleibt.

0.5191 g Substanz ergaben so 0.2037 g Na_2CO_3 entsprechend 0.0884 g Natrium oder 17.02 pCt., während die Formel $C_6H_5N_2NaH_2$ 17.69 pCt. Natrium verlangt. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass eine Mononatriumverbindung vorliegt; eine völlige Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Zahlen ist nicht wohl möglich, da der Verbindung, auf die angegebene Weise dargestellt, stets etwas Anilin oder Phenylhydrazin anhängt und dieselbe beim Einfüllen und Abwägen sehr leicht etwas Wasser anzieht. Dass sicher ein Derivat des Phenylhydrazins vorliegt, liess sich durch Regenerirung des letzteren nachweisen. Ein Theil der Natriumverbindung wurde mit Wasser versetzt, das abgeschiedene Oel mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und dann der Destillation unterworfen. Es ging zwischen 230 und 233° über und zeigte alle Eigenschaften des Phenylhydrazins, so redu-

cirte es Fehling's Lösung schon in der Kälte energisch und bildete mit Bittermandelöl in Eisessig erwärmt die charakteristische Hydrazinverbindung.

Einem Natrium-Phenylhydrazin kann entweder die Formel $C_6H_5N.Na-NH_2$ oder $C_6H_5NH.NHNa$ zukommen. Um dies für die vorliegende Verbindung zu entscheiden, benutzte ich die Einwirkung der berechneten Menge von Bromäthyl, da auf diese Weise entweder das unsymmetrische oder das symmetrische Phenylhydrazin entstehen musste, die beide von Emil Fischer, resp. diesem und Ehrhard untersucht sind. Zu diesem Zweck wurde die unter Anwendung von 8 g Natrium dargestellte unter Aether gepulverte Verbindung in einen Kolben gespült, der mit einem Rückflusskühler verbunden werden konnte und dann die auf das Natrium berechnete Menge Bromäthyl vermittelst eines Scheidetrichters allmählich hinzufügt. Die Reaction verläuft anfangs sehr stürmisch, so dass auch das Gefäss gekühlt werden muss und wurde zuletzt durch Erwärmen unterstützt. Alsdann wurde filtrirt, der ganz weiss gewordene Rückstand mit Aether ausgezogen und die vereinigten Flüssigkeiten aus dem Wasserbade abdestillirt. Das zurückbleibende Oel wurde auf's Neue in reinem Aether gelöst, die Lösung mit Wasser geschüttelt um gebildetes Azoniumbromid zu entfernen, getrocknet und wiederum aus dem Wasserbade destillirt[1]). Der Rückstand, der fractionirten Destillation unterworfen, ging fast völlig innerhalb 5 Grade zwischen 230 und 235° über. Das Destillat reducirte Fehling's Lösung in der Kälte fast nicht, leicht in der Wärme und löste sich fast völlig in concentrirter Salzsäure. Die Analyse ergab, dass dies nur durch Destillation gereinigte Product schon fast reines Aethyl-Phenylhydrazin war, indem dasselbe bei der Verbrennung 69.56 und 69.71 pCt. Kohlenstoff, 8.69 und 8.77 pCt. Wasserstoff ergab, während die Formel $C_6H_5N_2C_2H_5H_2$ 70.58 pCt. Kohlenstoff und 8.82 pCt. Wasserstoff verlangt. Durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure, Abfiltriren von der geringen Menge abgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazins und Regenerirung der Base durch Alkali gereinigt, ergab dieselbe nunmehr die Zahlen 70.36 pCt. Kohlenstoff und 8.94 pCt. Wasserstoff, erwies sich also als reines Aethylphenylhydrazin. Dasselbe siedet constant und ohne Zersetzung zwischen 230 und 232° hat also nahezu denselben Siedepunkt wie das Phenylhydrazin, von dem es aber durch sein Verhalten gegen Fehling's Lösung und gegen concentrirte Salzsäure leicht unterschieden werden kann.

Dass dieses Aethyl-Phenylhydrazin nun das unsymmetrische Hydrazin $C_6H_5N.C_2H_5.NH_2$ war, konnte nach dem Vorgang von

---

[1]) Das Azoniumbromid ist in reinem Aether unlöslich, nicht aber in solchem, der Aethylphenylhydrazin enthält.

Emil Fischer und Ehrhard[1]) leicht durch die Oxydation in ätherischer Lösung vermittelst Quecksilberoxyd nachgewiesen werden. Dadurch bildete sich ganz glatt und ohne Auftreten von Azophenyläthyl, das so schön krystallisirende und charakteristische Phenyläthyltetrazon $\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}>N.N=N.N<\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}$, das sich nur aus unsymmetrischem Phenyläthylhydrazin bilden kann:

$$2\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}>N.NH_2 + HgO = \begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}>N.N=N.N<\begin{matrix}C_6H_5\\C^2H_5\end{matrix}.$$

Daraus geht hervor, dass das Natriumphenylhydrazin die Constitution $C_6H_5N.Na.NH_2$ besitzt. Die Verbindung ist sehr reactionsfähig. Durch Benzylchlorid lässt sich z. B. aus derselben leicht das Benzylphenylhydrazin $C_6H_5N.C_7N_7.NH_2$ erhalten. Es bildet eine dicke farblose Flüssigkeit, die sich dem Diphenylhydrazin ähnlich verhält und wie dieses ein in Wasser schwer lösliches, leicht krystallisirbares salzsaures Salz bildet. Eine Chlorbestimmung ergab 15.3 pCt. Chlor, während die Formel 15.12 pCt. fordert. Voraussichtlich wird sich vermittelst des Natrium-Phenylhydrazins eine Reihe nicht uninteressanter Synthesen ausführen lassen. Ich behalte mir die Anwendung desselben zu dem genannten Zweck für einige Zeit vor.

Aachen, im August 1886.

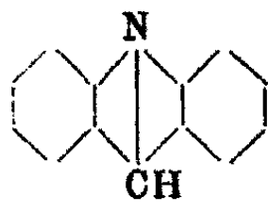
514. Richard Möhlau: Bildungsweisen des Acridins.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Seit der Entdeckung des Acridins im Rohanthracen durch C. Graebe und H. Caro[2]) sind auf die Synthese desselben aus Diphenylamin und Ameisensäure bezw. Formyldiphenylamin durch A. Bernthsen und F. Bender[3]), welche zugleich die von C. Riedel und A. Bernthsen vermuthete richtige Zusammensetzung nach der Formel $C_{13}H_9N$ bestätigte, zwei weitere Synthesen dieser merk-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 325.
[2]) Diese Berichte III, 746.
[3]) Diese Berichte XVI, 1802.

würdigen Substanz gefolgt, welche ebenfalls diejenige Auffassung unterstützen, nach welcher das Acridin gemäss dem Schema



ein Anthracen darstellt, in dem eine der Mesomethingruppen durch das gleichwerthige Stickstoffatom ersetzt ist.

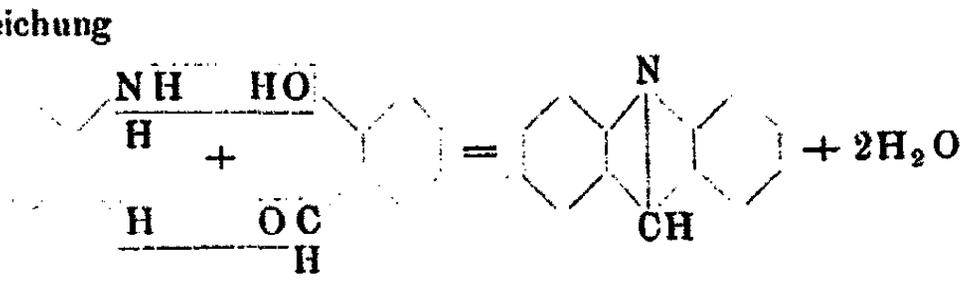
Die von O. Fischer und G. Körner[1]) herrührende Synthese mittelst Diphenylamin und Chloroform deckt sich im Principe mit derjenigen von A. Bernthsen und F. Bender.

Die andere, welche C. Graebe[2]) zum Autor hat, besteht in der Pyrocondensation des Orthotolylanilins.

Sie besitzt, wenn es sich um die Constitutionsfrage des Acridins handelt, vor den übrigen den Vorzug, dass sie über die Orthostellung des Stickstoffatoms und der Methingruppe in einem der beiden Benzolkerne keinen Zweifel lässt.

Es schien nun nicht unmöglich, eine ähnlich bedeutsame Bildungsweise des Acridins durch Condensation des Anilins mit einem orthodisubstituirten Benzol herbeizuführen, und als solches kam in erster Linie der Salicylaldehyd in Betracht.

In der That gestattet die Theorie die Verwirklichung des durch die Gleichung



angedeuteten Processes.

In diesem Sinne wurden 2.3 Gewichtstheile Chlorzink mit 1 Gewichtstheil Anilin zusammengerieben und am Luftkühler mit 1.3 Gewichtstheilen Salicylaldehyd während 15 Stunden auf 260° erhitzt. Die braunschwarze Schmelze wurde gepulvert, zur Entfernung des Chlorzinks und noch etwa vorhandenen Salicylaldehyds mit Natronlauge digerirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und bei 100° in concentrirter Schwefelsäure gelöst. Die schwefelsaure, nun das Acridin als Sulfat enthaltende Lösung wurde mit Wasser verdünnt, von amorpher, brauner Materie abfiltrirt, die orange gefärbte, grünlich fluorescirende Lösung mit Natronlauge übersättigt und das Acridin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Zuerst ging etwas Anilin über, bald

---

[1]) Diese Berichte XVII, 101.
[2]) Diese Berichte XVII, 1370.

aber folgte das Acridin, das sich aus der wässerigen Emulsion in farblosen Nädelchen abschied.

Dieselben zeigten nach dem Trocknen sofort den von Graebe und Caro angegebenen Schmelzpunkt 107° und lieferten analysirt folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{13}H_9N$	Gefunden
C	87.15	86.88 pCt.
H	5.03	5.27 »

Das aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Zugabe von Platinchlorid gewonnene, in gelben, mikroskopischen Nädelchen krystallisirende Platindoppelsalz enthielt:

	Ber. für $(C_{13}H_9N.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	25.32	24.83 pCt.

Das nach Graebe's Angaben bereitete Sulfit bildete gelbrothe Nädelchen; das Sulfat wurde in gelben Prismen erhalten, welche in wässeriger Lösung die charakteristische grünlich blaue Fluorescenz zeigten. Die Base selbst besass die bekannten physiologischen Wirkungen. Es hatte sich demnach unzweifelhaft Acridin gebildet.

Indessen, wenn auch die ungünstige Ausbeute — etwa 0.5 pCt. der Ausgangsmaterialien — durch einen vorwiegend im Sinne der Fischer'schen Synthesen verlaufenden Reactionsvorgang erklärlich wird, so war doch immerhin zu untersuchen, wie sich andere aromatische Aldehyde unter gleichen Umständen verhalten würden.

Das Experiment hat nun dahin entschieden, dass sowohl Paraoxybenzaldehyd als auch Benzaldehyd Acridin liefern. Man ist demnach gezwungen anzunehmen, dass sich diese Aldehyde unter dem Einfluss von in einer Nebenreaction entstehendem Wasser in Phenol bezw. Benzol einerseits und Ameisensäure andererseits zerlegen, und dass letztere auf gebildetes Diphenylamin im Sinne der Bernthsen'schen Synthese einwirkt.

Es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass auch der Salicylaldehyd diese Zersetzung erfährt. Sollte er jedoch mit Anilin thatsächlich nach obigem Schema reagiren, so müsste er mit Toluidin Methyl- und nicht Dimethylacridin entstehen lassen.

Zudem soll versucht werden, das Ziel, die Synthese des Acridins aus Anilin und einem orthodisubstituirten Benzol, durch Vermittelung des Orthochlorbenzalchlorids zu erreichen.

Hrn. Otto Heinichen sage ich für seine freundliche und geschickte Unterstützung besten Dank.

Dresden, im Juli 1886.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

515. Hans Meyer: Notiz über einige Salze der Milchsäure.

(Eingegangen am 28. Juli.)

Milchsaures Baryum. Durch Kochen von Gährungsmilchsäure mit überschüssigem kohlensauren Baryt erhält man nach dem Filtriren und Einengen einen neutral reagirenden, farblosen Syrup, der bislang (auf Grund der Angaben von Engelhardt und Maddrell) für unkrystallisirbar gilt. Nach längerem, mitunter erst wochenlangen Stehen indess beginnen sich in der dicken, zähflüssigen Masse zarte, rosettenartige, Schimmelpilzcolonieen nicht unähnliche Krystallisationscentren zu bilden, welche rasch wachsen, bis die ganze Syrupmasse in eine grosse, aus vielen kleinen sich zusammensetzende, blumenkohlartige Krystalldruse emporgewachsen ist. Die Krystalle bestehen aus anscheinend rectangulären, dicht verfilzten Nadeln, sind wasserhaltig, schmelzen leicht bei 100° und geben dabei nur einen Theil des Wassers ab.

2.8580 g lufttrockner Substanz werden 4 Stunden auf 100° erhitzt. Die geschmolzene Masse wiegt 2.5452 g constant. Nach dem Verbrennen und Glühen mit Schwefelsäure hinterbleiben 1.5334 g Baryumsulfat = 0.9016 g Baryum, oder, auf die geschmolzene Masse berechnet, 35.42 pCt. Baryum. Die Verbindung $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 4H_2O$ verlangt 35.40 pCt. Baryum. Wird das lufttrockne Salz einige Wochen über Schwefelsäure aufbewahrt, so verliert es den grösseren Theil des Krystallwassers, kann nunmehr ohne zu schmelzen auf 100° erhitzt und weiter entwässert werden.

Milchsaures Baryum, nach 4 Wochen langem Trocknen über Schwefelsäure 5.9800 g wiegend, wird wiederholt stundenlang bei 100° im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und verliert dabei 0.3355 g Wasser = 5.61 pCt. Von der so getrockneten Substanz liefert 1.3345 g verbrannt, mit H_2SO_4 geglüht, 0.9320 g $BaSO_4$ = 0.5480 g Baryum = 41.05 pCt. Baryum.

Von derselben Masse 1.8663 g in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure gefällt, liefert 1.3016 g $BaSO_4$ = 0.7656 g Baryum oder 41.04 pCt. Baryum. Für die so getrocknete Substanz berechnet sich demnach die Formel $Ba(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$; für die einfach über Schwefelsäure längere Zeit getrocknete $Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$.

$Ba(C_3H_5O_3)_2 + 2H_2O$ verliert 1 Mol. Wasser = 5.13 pCt.	gefunden 5.61 pCt.
$Ba(C_3H_5O_3)_2 + H_2O$ verlangt Baryum .... 41.14 »	» {41.04 » » {41.05 »

Das letzte Molekül Krystallwasser lässt sich den Krystallen nicht entziehen; bei 130° schmelzen sie ohne Verlust, bei höherer Temperatur tritt Bräunung und Zersetzung ein. Die Krystalle sind hart, ziehen aber gern Wasser an und erweichen dann; sie lösen sich leicht in Wasser, Glycerin, verdünntem Alkohol; garnicht in absolutem Alkohol und Aether.

Milchsaures Aluminium. Fällt man eine wässrige Lösung von milchsaurem Baryum mit schwefelsaurer Thonerde genau aus, so

scheiden sich aus dem sauer reagirenden Filtrat beim Einengen harte, an den Wänden des Glasgefässes festhaftende Krusten aus, die zunächst keine deutlichen Krystallformen erkennen lassen; bei langsamem Verdunsten der alkoholischen, mit etwas Aether versetzten Lösung zeigen sich indess wetzsteinartige, abgestumpfte, oft ganz rein ausgebildete, trikline Octaëder.

Die Krystallkrusten sind sehr beständig, frei von Krystallwasser und entsprechen der Formel $Al_2(C_3H_5O_3)_6$. Sie hinterlassen, allein geglüht, eine unverbrennliche Kohle, mit Schwefelsäure oder mit salpetersaurem Ammon dagegen rein weisse Asche.

0.6005 g, mit concentrirter Schwefelsäure verbrannt und heftig geglüht, hinterlässt 0.1060 g Al_2O_3 = 17.65 pCt.

0.4056 g, mit salpetersaurem Ammon verbrannt, liefert 0.0698 g Al_2O_3 = 17.21 pCt.

Die Formel $Al_2(C_3H_5O_3)_6$ verlangt 17.46 pCt. Al_2O_3.

Dass Engelhardt und Maddrell weder das neutrale Baryum-, noch das Aluminiumsalz krystallisirt erhalten konnten, lag vermuthlich an der Unreinheit ihrer Milchsäure, die nach ihren Angaben einen bräunlich gefärbten Syrup bildete.

Milchsaures Natriumaluminium. Wird eine Lösung von milchsaurer Thonerde mit Natronlauge bis zur neutralen Reaction versetzt, so krystallisirt aus der eingeengten Flüssigkeit das neutrale Doppelsalz in schönen, rechtwinkligen Prismen und Tafeln aus. Die lufttrocknen Krystalle enthalten 5 (oder $5^1/_2$) Moleküle Wasser, von welchen 4 Moleküle beim Erhitzen auf 100° im Vacuum abgegeben werden. Das Salz hat dann die Zusammensetzung $Al_2(C_3H_5O_3)_3(C_3H_4NaO_3)_3 + H_2O$ (resp. $1^1/_2 H_2O$).

I. 1.1260 g lufttrocknes Salz liefert nach dem Verbrennen, Ausfällen und Glühen 0.1550 g Al_2O_3 = 13.76 pCt. Al_2O_3.
II. 0.8542 g, ebenso behandelt, 0.1208 g Al_2O_3 = 14.14 pCt. Al_2O_3.
III. 0.4004 g lufttrockne Substanz verliert bei 100° im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet 0.0421 g = 10.50 pCt. H_2O.
IV. 2.8576 g, ebenso behandelt, 0.2726 g = 9.54 pCt. H_2O.

Von der so getrockneten Substanz gaben

V. 0.3583 g, mit Kaliumbichromat im Sauerstoffstrom verbrannt,
0.1430 g H_2O = 0.0159 g H = 4.43 pCt. H und
0.4228 g CO_2 = 0.1153 g C = 32.18 pCt. C.
VI. 0.3105 g, ebenso behandelt,
0.1298 g H_2O = 0.0144 g H = 4.64 pCt. H und
0.3656 g CO_2 = 0.0997 g C = 32.12 pCt. C.
VII. 0.9662 g, in der Platinschale verbrannt u. s. w.,
0.1460 g Al_2O_3, entsprechend 15.11 pCt. Al_2O_3, und
0.3042 g Na_2SO_4 = 0.0985 g Na = 10.20 pCt. Na.
VIII. 0.6450 g, ebenso behandelt, 0.0982 g Al_2O_3 = 15.22 pCt Al_2O_3 und
0.1930 g Na_2SO_4 = 0.0628 g Na = 9.74 pCt. Na.

Lufttrocknes Salz.

	Gefunden				Mittel	Berechnet für $Al_2(C_3H_5O_3)_3(C_3H_4NaO_3)_3$	
	I.	II.	III.	IV.		$+ 5H_2O$	$+ 5\frac{1}{2}H_2O$
Al_2O_3 . .	13.76	14.14	—	—	13.95	13.80	13.64
H_2O . . .	—	—	10.50	9.55	10.02	9.66 = $4H_2O$	9.55 = $4H_2O$

Getrocknetes Salz.

	Gefunden				Mittel	Berechnet für $Al_2(C_3H_5O_3)_3(C_3H_4NaO_3)_3$	
	V.	VI.	VII.	VIII.		$+ H_2O$	$+ 1\frac{1}{2}H_2O$
H	4.43	4.64	—	—	4.53	4.31	4.40
C	32.18	32.12	—	—	32.15	32.16	31.68
Al_2O_3 . .	—	—	15.11	15.22	15.17	15.28	15.08
Na	—	—	10.20	9.74	9.97	10.25	10.12

Marburg, im Juli 1886.

---

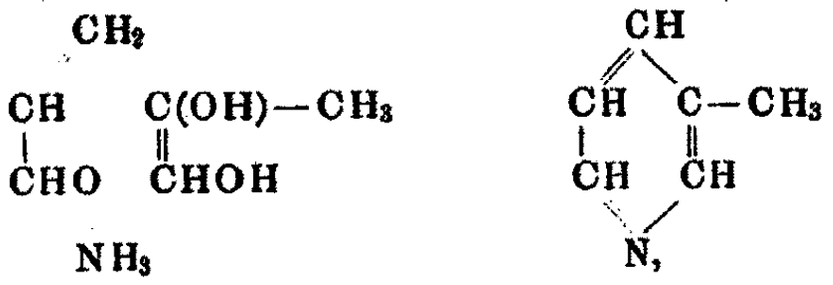
516. Ludwig Storch: Ueber die Einwirkung von Ammoniaksalzen auf Glycerin.

(Eingegangen am 13. August.)

Die nahe Verwandtschaft zwischen Chinolin- und Pyridinbasen liess hoffen, dass nach einem der Skraup'schen Chinolinsynthese nachgebildeten Verfahren die Synthese von Pyridinbasen möglich wäre. Zanoni[1]) suchte diese Aufgabe derart zu lösen, dass er Glycerin mit Acetamid bei Anwendung von Phosphorsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel erhitzte, wobei er, wohl nur auf Grund der empirischen Formeln, die Entstehung von Pyridin erwartete. Er erhielt jedoch β-Picolin. Dass Pyridin nicht entstehen konnte, war vorauszusehen, da Acetamid durch die aus dem Reactionswasser und Phosphorsäureanhydrid gebildete Phosphorsäure in Essigsäure und Ammoniumphosphat gespalten wird.

[1]) Diese Berichte XV, 528.

Bevor mir die Versuche Zanoni's bekannt geworden sind, suchte auch ich die Skraup'sche Synthese, wenigstens auf einen Fall, in die Pyridinreihe zu übertragen und zwar auf Zersetzungsweisen des Glycerins fussend. Aus diesen war zu entnehmen, dass aus Glycerin durch wasserentziehende Mittel neben Acroleïn auch ein Körper von der Formel $CH_3-C(OH)=CHOH$, der labilen Form des Acetylcarbinols, auftreten könne, wenn auch bei Anwendung von Schwefelsäure das Acroleïn vorwiegend entsteht. Diese beiden würden entsprechend dem beigegebenen Schema β-Picolin liefern müssen:



wenn man sie mit Ammoniak und einem bestimmten Condensationsmittel zusammenbrächte. Als letzterer wurde Schwefelsäure als geeignet gewählt, welche mit Ammoniak zusammen als schwefelsaures Ammoniak angewendet wurde, das bei höherer Temperatur dissociirt und so die nöthigen Bestandtheile liefert.

Die Versuche Skraup's zeigten, dass das Anilin auch bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure gegenüber Acroleïn wie eine freie Base wirkt. Dasselbe gilt auch vom Ammoniak, das bei Gegenwart von Schwefelsäure in gleicher Weise reagirt, als wenn die Säure nur wasserentziehend wirken und das Ammoniak mit den erhaltenen Producten zusammentreten würde. Ich möchte daher vorderhand die

Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Glycerin

besprechen.

Durch ein noch so langes fortgesetztes Erhitzen beider Körper am Rückflusskühler konnten nennenswerthe Mengen basischer Körper nicht erhalten werden, wohl deshalb, weil das gebildete Condensationswasser die Erzielung höherer Temperaturen, wie sie die Reaction erfordert, nicht zulässt. Auch ein Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 250 — 260° während 7 Stunden lieferte nur sehr geringe Mengen, da hier die für die Reaction nöthige Dissociation des Sulfats erschwert oder verhindert wird. Als günstigstes Verfahren wurde das folgende gefunden: Glycerin wird mit 35—40 pCt. schwefelsaurem Ammoniak und etwa 7 pCt. englischer Schwefelsäure in einer Retorte, die nur etwa $^1/_5$ gefüllt sein darf und mit einem einfachen Vorstoss verbunden ist, erhitzt. Das Ammoniumsulfat löst sich nach und nach völlig klar auf; bei etwa 170° geht, nachdem sich die Flüssigkeit braun gefärbt hat, die Destillation vor sich; bei etwa 200° tritt selbst bei diesem Ueberschusse von Schwefelsäure etwas Ammoniak auf. Die Menge

des gebildeten Acroleïns ist eine sehr geringe. Das Erhitzen wird allmählich vorgenommen. Endlich findet (nachdem die Temperatur auf ca. 230° gestiegen ist) ein starkes Schäumen statt, der Kolbeninhalt ist nun eine schwarzbraune, sehr dickflüssige Masse geworden. Zugleich gehen gelbliche Oeltröpfchen über, die in Alkohol mit grüner Fluorescenz löslich sind. Jetzt unterbricht man die Operation. Dieselbe währt etwa 2—3 Stunden. War die Füllung der Retorte die angegebene, so ist die Gefahr des Ueberschäumens nicht vorhanden und man kann den ganzen Versuch sich selbst überlassen. Die Luftkühlung genügt hier vollständig.

Das Destillat[1]) ist eine gelblich gefärbte, schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Diese wurde in gewöhnlicher Weise auf Basen verarbeitet.

Das erhaltene Basengemisch (etwa 4 pCt. vom Glycerin betragend) siedete zwischen 95—185°, die Hauptmenge zwischen 110—148°. Es zeigte den Geruch der Pyridinbasen und gab die Hofmann'sche Reaction auf diese Körperklasse.

Der innerhalb des Temperaturintervalls von 95—110° siedende Antheil liefert ein Platindoppelsalz mit einem Platingehalte von 33.83 resp. 33.78 pCt., was einem Gemenge von Pyridin- und Picolinplatinchloriddoppelsalz entspricht. Bei der Elementaranalyse lieferte er Zahlen, die auf ein Wasser enthaltendes Gemenge beider Basen stimmen. Thatsächlich konnte ich durch fractionirte Krystallisation einheitliche Krystalle von Platindoppelsalz erhalten, die bei der Untersuchung einen Gehalt von 34.4 pCt. Platin erwiesen, was dem Pyridinsalze entspricht, welches 34.56 pCt. verlangt.

Ein directer Versuch und das Verhalten der Doppelsalze ergab, dass hydrürte Pyridinbasen (etwa Piperidin, das mit Rücksicht auf den Siedepunkt von 106° und den Platingehalt von 33.55 pCt. nicht ausgeschlossen war) nicht vorhanden waren.

Die zwischen 140—148° siedende Fraction des Basengemisches lieferte ein sofort einheitliches, in orangegelben, dicken, kurzen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz mit einem Gehalte von 32.99 resp. 32.96 pCt. Platin, enthielt daher Picolin (berechnet für Picolindoppelsalz 32.94 pCt. Platin).

Durch oftmaliges Fractioniren konnte eine Partie vom Siedepunkte 143—145° erhalten werden, aus der sich mittelst Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung ein in feinen, weissen Nadeln krystallisirendes

---

[1]) Wird das Rohdestillat mit Aetzkali gesättigt, die abgeschiedenen Basen stehen gelassen, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine, farblose Kryställchen ab, die nach dem Schmelzpunkt (73—80°, beim zweiten Schmelzen 79—80°), dem Verhalten gegen Kalilauge, Säuren und Silbernitrat als Aldehydammoniak angesprochen werden müssen.

Quecksilberchloriddoppelsalz gewinnen liess, dessen Schmelzpunkt 144—145° (unc.) war.

Zanoni[1]) fand den Siedepunkt des β-Picolins zu 144—146°, Hesekiel[2]) zu 141.5—143.5°; für den Schmelzpunkt des von ihm gewonnenen Quecksilberdoppelsalzes, $(C_6H_7N \cdot HCl)_2HgCl_2$, giebt der letztere 143° an. Es liegt danach β-Picolin vor.

Die Fraction 158—170° enthielt ein Lutidin, denn ein Platindoppelsalz dieses Antheils gab 31.44 pCt. Platin (berechnet 31.49 pCt.). In den höher siedenden Partien könnte vielleicht ein Collidin vorliegen, ihre Menge reichte zur Untersuchung nicht aus.

Die bei diesem Processe bei der Rohdestillation im Rückstande bleibenden braunen, harzigen Massen enthalten nur noch sehr geringe Mengen der flüchtigen Basen. Sie sind in verdünnter Salzsäure löslich, aus welcher Lösung sie durch Natronlauge wieder gefällt werden. Mit Zinkstaub destillirt liefern sie Pyridinbasen. Sie dürften wohl Oxybasen der Hydropyridinreihe enthalten.

In gleicher Weise wie schwefelsaures Ammoniak wirkt auch Ammoniumphosphat, die Reaction liefert jedoch nicht bessere Ausbeuten. Der Wirkung dieses Körpers dürfte die Bildung des Picolins bei der von Zanoni angegebenen Synthese zuzuschreiben sein.

Wässriges Ammoniak (7 Stunden bei 120°, 15 Stunden bei 140—150°) und ebenso alkoholisches Ammoniak (12 Stunden bei 110° und 11 Stunden bei 140—150°) wirken auf Glycerin nicht ein.

Wird Ammoniumoxalat mit Glycerin erhitzt, so entwickeln sich Ströme von Cyangas, während sich nebenher Cyanammonium, kohlensaures und ameisensaures Ammonium bildet.

Die Einwirkung von Chlorammonium auf Glycerin wurde schon von Etard[3]) untersucht und dabei die Bildung basischer Producte constatirt. Ich habe diese Reaction gleichfalls in Angriff genommen und will jetzt nur bemerken, dass sowohl die Anwendung von Salmiak als auch von Chlorzinkammoniak, letzteres im Rohr bei ca. 200°, zu anscheinend denselben Producten führt.

Die Ausbeute an Rohbase ist nicht, wie Etard angiebt, 12 pCt. vom angewandten Glycerin, sondern weit geringer, etwa 4—5 pCt. Das erhaltene Product ist kein einheitlicher Körper (nach Etard soll es bei 155° sieden), sondern ein zwischen 100—200° siedendes Gemenge, dessen grösster Theil allerdings zwischen 151—156° überging. Die einzelnen Fractionen unterscheiden sich sehr deutlich von den Homologen des Pyridins.

Ueber diese Verhältnisse soll später berichtet werden.

Prag, im August 1886.

---

[1]) loc. cit.

[2]) Diese Berichte XVIII, 910, 3091.

[3]) Compt. rend. 92, 460, 795.

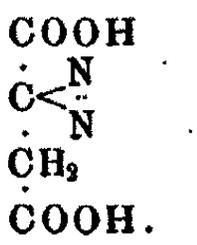
517. Th. Curtius und Franz Koch: Derivate der Diazobernsteinsäure. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

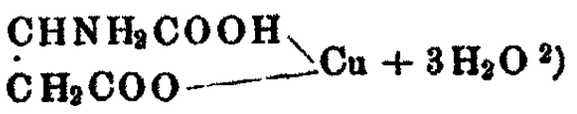
(Eingegangen am 13. August.)

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Diazobernsteinsäure [1]) haben wir eine Reihe von noch nicht beobachteten Derivaten dieser Verbindung dargestellt. Wir führen dieselben hier kurz an, uns eine ausführliche Publication darüber vorbehaltend.

Zunächst haben wir Diazobernsteinsäureäther zu Asparaginsäureäther und Ammoniak mittelst Zinkstaub und Eisessig reducirt. Dadurch ist bewiesen, dass in der Diazobernsteinsäure die beiden Stickstoffatome wie in der Diazoessigsäure mit einem und demselben Kohlenstoffatom verbunden sind. Sie besitzt die Constitutionsformel:



Wir erhielten bei der Reduction ein Kupfersalz der Asparaginsäure in himmelblauen Nadeln:



	Berechnet	Gefunden
Cu	25.4	25.2 pCt.
H_2O	21.7	23.1 »

Die aus dem Kupfersalz gewonnene Säure hatte die erwartete Zusammensetzung der Asparaginsäure.

	Berechnet für $C_4H_7NO_4$	Gefunden
C	36.1	35.8 pCt.
H	5.3	5.4 »
N	10.5	10.5 »

Diazosuccinaminsäuremethyläther, $\begin{matrix} CN_2CONH_2 \\ CH_2CO_2CH_3 \end{matrix}$, wird, wie der Aethyläther durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobernsteinsäureäther gewonnen. Krystallisirt aus Aether oder Alkohol in mehr als zollangen, goldgelben Prismen, welche bei 84° schmelzen.

---

[1]) Curtius und Koch: Diese Berichte XVIII, 1204.

[2]) Ritthausen: J. pr. Ch. 107, 268 erhielt ein Kupfersalz der Asparginsäure mit $4^1/_2$ Mol. H_2O.

	Berechnet	Gefunden
C	38.2	38.3 pCt.
H	4.5	4.8 »
N	26.8	28.9 »

Fumaraminsäureäther und Melaminsäureäther bilden sich gleichzeitig bei der Zersetzung von Diazosuccinaminsäureäther durch schwach angesäuertes Wasser in der Kälte.

Malaminsäure, $\begin{matrix}CH(OH)CONH_2\\CH_2COOH\end{matrix}$, krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken, farblosen Prismen, welche bei 146° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Reagirt lebhaft sauer. Verbindet sich nicht mit Schwefelsäure.

	Berechnet	Gefunden
C	36.1	36.2 pCt.
H	5.3	5.6 »
N	10.5	10.5 »

Malaminsäuremethyläther, $\begin{matrix}CH(OH)CONH_2\\CH_2COOCH_3\end{matrix}$, krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Blättern, welche bei 105° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser.

	Berechnet	Beobachtet
C	40.8	40.6 pCt.
H	6.1	6.3 »
N	9.5	9.7 »

Fumaraminsäuremethyläther, $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CO_2CH_3\end{cases}$, krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Täfelchen, welche bei 160 bis 162° schmelzen und bei höherem Erhitzen unzersetzt subliniren. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol.

	Berechnet	Gefunden
C	46.5	46.3 pCt.

Fumaraminsäureäther geht durch die Einwirkung von wässrigem Ammoniak glatt in **Fumaramid** $C_2H_2\begin{cases}CONH_2\\CONH_2\end{cases}$ über.

	Berechnet	Gefunden
N	24.6	24.5 pCt.

Benzoylmalaminsäureäthyläther, $\begin{matrix}CH(OC_6H_5CO)CONH_2\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}$, entsteht durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzoësäure und Diazosuccinaminsäureäther auf 140—bis 150°.

Krystallisirt aus Aether in schön ausgebildeten, farblosen, klinobasischen Rhomboëderformen, welche bei 96—97° schmelzen. In

Wasser ziemlich leicht löslich. Leicht löslich in Aether und Alkohol. Reagirt neutral. Löst sich in kalter concentrirter Salzsäure auf und fällt auf Zusatz von Wasser wieder aus. Zerfällt durch Erwärmen mit Säuren leicht unter Abspaltung von Benzoësäure.

	Berechnet	Gefunden
C	58.9	58.5 pCt.
H	5.7	5.7 »
N	5.6	5.6 »

Benzoylmalaminsäuremethyläther bildet farblose, neutral reagirende Krystalle, welche bei 78—80° schmelzen und in Aether leicht löslich sind.

Unsymm. Dijodsuccinaminsäureäthyläther, $\begin{matrix} CJ_2CONH_2 \\ CH_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von Jod auf Diazosuccinaminsäureäther in ätherischer Lösung.

Lange, grünlich weisse, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, welche bei 110° sich dunkel gelb färben, bei 128° erweichen und bei 132° völlig geschmolzen sind. Bei 150° entweichen Joddämpfe.

	Berechnet	Gefunden
C	18.1	17.9 pCt.
H	2.3	2.3 »
N	3.5	3.7 »
J	64.0	63.9 »

Unsymm. Dijodsuccinaminsäuremethyläther konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Unsymm. Dibromsuccinaminsäureäthyl- und Methyläther sind ebenfalls gelbliche Oele, welche bei 10° noch nicht fest werden.

---

518. Th. Curtius und G. Lederer: Notiz über Benzylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. August.)

Glycocoll vermag, wie der Eine von uns schon früher beobachtet hat, unter dem Einflusse sehr verschiedener Agentien Kohlensäure abzuspalten. Wir haben nun gefunden, dass ebenfalls Kohlensäureentwicklung stattfindet, wenn man aromatische Aldehyde auf diesen Körper einwirken lässt. — Erhitzt man Benzaldehyd mit fein gepulvertem Glycin in beliebigen Verhältnissen auf 130°, so beginnt eine regelmässige, lebhafte Kohlensäureentwicklung. Entfernt man

überschüssiges Bittermandelöl durch Wasserdampf und treibt, nachdem man den Rückstand alkalisch gemacht hat, von neuem einen Dampfstrom hindurch, so geht ein farbloses Oel von allen Eigenschaften des reinen Benzylamins über.

Das Destillat wurde mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne verdampft, und das restirende Chlorhydrat einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 246°.

Ber. für $C_6H_5.CH_2NH_2.HCl$		Gefunden
C	58.5	58.3 pCt.
H	7.0	7.3 »
N	9.8	10.4 »
Cl	24.7	24.6 »

Die Ausbeute an reinem Benzylamin ist beträchtlich. Ausser einem harzigen Rückstande entstehen nur geringe Mengen von Methylamin. Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd, *o*-Nitrobenzaldehyd wirkten ebenfalls unter Kohlensäureabspaltung auf Glycin ein. Die entstehenden Basen konnten aber durch Wasserdampf nicht aus der Reactionsmasse ausgeschieden werden; es destillirte nur etwas Methylamin über, welches als Platinsalz isolirt wurde. Siedender Paraldehyd greift Glycocoll nicht an. Der Verlauf dieser Reaction ist noch nicht aufgeklärt.

---

519. Oswald Tschaeher: Ueber die Condensation des Nitrobenzaldehydes mit Kohlenwasserstoffen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich nach Baeyer's Untersuchungen bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, indem das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe gegen zwei Kohlenwasserstoffreste ausgetauscht wird. Diese Eigenschaft der Aldehydgruppe geht verloren, wenn dieselbe mit Benzol in Verbindung tritt; so liefert Formaldehyd mit der grössten Leichtigkeit Diphenylmethan, während Benzaldehyd ohne Einwirkung auf Benzol ist. Ich habe nun gefunden, dass man diese hindernde Wirkung der Phenylgruppe durch Nitrirung aufheben kann, indem Metanitrobenzaldehyd sich mit Benzol

und Toluol nach Baeyer's Methode leicht condensiren lässt. Das Benzolcondensationsproduct — Metanitrotriphenylmethan — ist ein langsam krystallisirendes Oel, welches beim Umkrystallisiren aus Ligroïn in schönen bei 90° schmelzenden Krystallen erhalten wird.

Das Product der Einwirkung des Metanitrobenzaldehydes auf Toluol krystallisirt leichter und besitzt die Zusammensetzung $C_{21}H_{19}NO_2$, ist also Metanitrophenylditolylmethan.

Ich beabsichtige durch diese vorläufige Mittheilung mir das Recht zum Studium der Einwirkung nitrirter Benzaldehyde auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zu wahren.

---

520. E. Erlenmeyer und J. Rosenbek: Ueber Phenyljodhydracrylsäure.

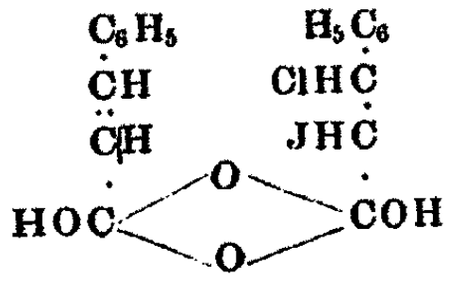
(Eingegangen am 14. August).

Obgleich Dittmar diese Berichte XVIII, 1613 angegeben hatte, dass Zimmtsäure in einer Chlorjodlösung ganz unverändert bleibe, hielten wir es doch für möglich Bedingungen zu finden, unter welchen sich Chlorjod an Zimmtsäure anlagern lasse. Ohne auf die Beschreibung unserer dahin zielenden Versuche an dieser Stelle näher einzugehen, wollen wir nur mittheilen, dass die Zimmtsäure durch Chlorjodlösung unter gewissen Bedingungen quantitativ in Phenyljodhydracrylsäure übergeführt wird.

Man muss hiernach annehmen, dass sich beim Zusammentreffen von Chlorjodlösung mit Zimmtsäure zunächst Phenyl-β-chlor-α-jodpropionsäure bildet, dass in dieser aber durch die Wirkung des Wassers das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht wird. Es lassen sich in kurzer Zeit grosse Mengen zon Zimmtsäure in Phenyl-β-hydroxy-α-jodpropionsäure überführen. Diese wird aus Benzol in schönen grossen Krystallen erhalten, welche bei 137—139° unter Zersetzung schmelzen. Gegen Alkalien verhält sich die Jodverbindung den entsprechenden Chlor- und Bromverbindungen analog.

Bei Versuchen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff das Hydroxyl in der Phenyljodhydracrylsäure durch Chlor zu substituiren, erhielten wir eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{16}ClJO_4$.

welche ihrem ganzen Verhalten nach eine Combination von Zimmtsäure von folgender Constitution zu sein scheint:



Da unsere Untersuchung schon im November vorigen Jahres abgeschlossen war, werden wir eine ausführliche Abhandlung darüber baldigst in den Annalen folgen lassen.

521. H. von Pechmann und K. Wehsarg: Ueber Diisonitrosoaceton.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Nach den Untersuchungen von V. Meyer und Züblin wird die Acetessigsäure durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Isonitrosoaceton zerlegt. Ein ganz ähnliches Verhalten legt die Acetondicarbonsäure an den Tag, wenn man sie der Einwirkung von salpetriger Säure oder eines salpetrigsauren Salzes unterwirft. Uebergiesst man im Reagenzrohr reine Acetondicarbonsäure mit etwas Wasser und fügt einige Tropfen Nitritlösung zu, so entsteht unter Erwärmung und stürmischer Kohlensäureentwicklung ein neuer Körper, welcher sich nach dem Abkühlen in farblosen Krystallkörnchen abscheidet und seinem ganzen Verhalten nach als das bis jetzt unbekannte Diisonitrosoaceton betrachtet werden muss. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$CO_2H.CH_2.CO.CH_2.CO_2H + 2NaNO_2 = CH(NOH).CO.CH(NOH) + Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Zur Darstellung der neuen Verbindung in etwas grösserem Maassstabe haben wir folgendes Verfahren eingehalten. Als Ausgangsmaterial wählten wir die unreine Acetondicarbonsäure, wie man sie als Rohproduct in Form eines schwefelsäurehaltigen, gegen 80 pCt. Reinsubstanz enthaltenden Presskuchens gewinnt. Je 50 g davon bringt man mit der doppelten Menge Wasser in einen ½Literkolben und

lässt eine kalt gesättigte Lösung von 40 g Natriumnitrit unter Kühlung mit Eiswasser und zeitweisem Umschütteln zufliessen. Im Verlaufe der von lebhaftem Aufschäumen begleiteten Reaction beginnt die neue Verbindung sich in Form eines kaum gefärbten, schweren Krystallpulvers abzuscheiden, während gegen Ende der Operation in Folge secundärer Vorgänge der Geruch nach Blausäure auftritt. Nachdem alles Nitrit zugegeben ist, fügt man portionenweise verdünnte Salpetersäure zu, so lange eine Vermehrung des Niederschlages zu beobachten ist, stellt auf wenige Minuten in eine Kältemischung, saugt rasch ab und mischt mit kaltem Wasser. Die Ausbeute an der neuen Verbindung beträgt durchschnittlich 30 pCt. des Ausgangsmaterials, also gegen 50 pCt. der Theorie.

Das so erhaltene Dinitrosoaceton, welches für weitere Verarbeitung genügend rein ist, wurde zum Zweck der Analyse mehrmals aus Holzgeist umkrystallisirt und gab dann folgende Zahlen:

Ber. für $C_3H_4N_2O_3$		Gefunden	
C	31.04	31.33	31.22 pCt.
H	3.45	3.78	3.57 »
N	24.15	24.13	— »

Der Körper bildet glänzende prismatische Krystalle, welche sich im Schmelzröhrchen bei 143—144° unter Braunfärbung und Gasentwicklung zersetzen; beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft er, ohne vorher zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroïn.

Die Dinitrosoverbindung des Acetons ist viel unbeständiger als sein Mononitrosoderivat. Die wässrige Lösung fängt schon bei gelindem Erwärmen an sich zu zersetzen und zerfällt beim Kochen in Blausäure, Kohlensäure und Wasser:

$$CH(NOH).CO.CH(NOH) = 2CNH + CO_2 + H_2O;$$

sie erinnert in dieser Beziehung an das analoge Verhalten der Isonitrosomalonsäure [1]) und des Isonitrosoessigäthers [2]). Durch Säuren wird sie theils in demselben Sinne, theils unter Bildung von Hydroxylamin gespalten.

Ungleich beständiger ist die Verbindung gegen Alkalien. Sie bildet orangegelbe, in verfilzten Nadeln krystallisirende Alkalisalze, deren Lösungen rothgelb sind und selbst beim Kochen sich nicht verändern. Die Salze des Nitrosokörpers, namentlich das rothe, krystallinische Silbersalz verpuffen beim Erhitzen lebhaft.

Die Liebermann'sche Reaction zeigt der Körper ebensowenig wie die meisten anderen Isonitrosoverbindungen; beim Erwärmen mit

---

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 131, 292.
[2]) Pröpper, Ann. Chem. Pharm. 222, 58.

Phenol und Schwefelsäure giebt er, wie Mononitrosoaceton eine rothe Flüssigkeit, welche nach Zusatz von Wasser durch Alkalien schön roth gefärbt wird. Eisenchlorid erzeugt eine rothbraune Färbung.

Ueber die weitere Untersuchung des Dinitrosoacetons, welche in Folge der Unbeständigkeit der Verbindung auf mannigfache Schwierigkeiten gestossen ist, über eine Reihe schön krystallisirender, durch Einführung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin gewonnener Derivate, sowie endlich über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf den Acetondicarbonsäureäther werden wir später berichten.

---

522. E. Lippmann und F. Fleissner: Synthese von Oxychinolincarbonsäuren.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. E. Lippmann in Wien.]

(Eingegangen am 14. August.)

Kolbe hat bereits vor längerer Zeit durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenolnatrium Salicylsäure erhalten; lässt man nach Tiemann[1]) nascirende Kohlensäure auf dieses Phenolderivat einwirken, was durch Kochen von Vierfachchlorkohlenstoff mittelst eines Alkali erreicht wird, so entsteht ein Gemenge von Salicyl- und Paraoxybenzoësäure, welch' letztere sich nach Hasse in hervorragender Weise bildet.

Unsere Versuche bezweckten die Ausführbarkeit dieser Methoden zunächst beim Orthooxychinolin zu prüfen. Als wir reines Oxychinolinkalium im Kohlensäurestrom successive bis 300° C. erhitzten, konnten wir keine wesentliche Veränderung der Verbindung wahrnehmen; ob sich unter diesen Umständen die entsprechende Natriumverbindung reactionsfähiger erweist, bedarf noch einer besonderen Untersuchung.

Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Oxychinolinkalium.

Das zu nachfolgenden Versuchen dienende Orthoderivat war durch Destillation des käuflichen Präparates mit Wasserdampf gereinigt worden und zeigte den richtigen Schmelzpunkt 74—75° C.

---

[1]) Diese Berichte IX.

50 g Oxychinolin wurden nach Zusatz von wenig Wasser mit 130 g käuflichem, aus Alkohol gereinigten Aetzkali zu einem Brei eingerührt, dann so viel Weingeist zugesetzt, dass vollkommene Lösung bewirkt wird, so dass nach Zusatz von 60 g Tetrachlorkohlenstoff vollkommene Klarheit der Flüssigkeit bewirkt wird. Folgende Gleichung

$$C_9H_7NO + CCl_4 + 6KaHO = 4KaCl + C_9H_5N\begin{cases}OKa\\COOKa\end{cases} + 4H_2O$$

würde, auf 50 g des Phenols bezogen, 116 g Kalihydrat und 53 g Tetrachlorkohlenstoff verlangen.

Man kocht die weingeistige Lösung durch 12 Stunden in einem Rundkolben mit Rückflusskühler. Sofort färbt sich die Flüssigkeit schön grün, welche Färbung später nachdunkelt. Unter heftigem Stossen scheiden sich dann grössere Mengen von Chlorkalium aus. Man versetzt den Kolbeninhalt mit Wasser, destillirt den Weingeist und Chlorkohlenstoff theilweise ab, neutralisirt die alkalische Lösung mit Essigsäure, saugt den, wenn die Reaction gelungen, rothbraunen Niederschlag ab, wäscht diesen mit heissem Wasser und kocht denselben wiederholt, zur Entfernung etwa beigemengten Oxychinolins, mit Alkohol aus [1]).

Der rothbraune Rückstand wird mit verdünntem Ammon digerirt, die ammoniakalischen Filtrate vereinigt, mit Essigsäure angesäuert, wo sich dann die Oxycarbonsäure als rothgelber Niederschlag ausscheidet. Zur weiteren Reinigung wird dieser in verdünnter Salzsäure gelöst und mit concentrirter Salzsäure gefällt. Die wässrige Lösung des so erhaltenen Chlorhydrats wird mit Ammoniak versetzt, bis letzteres vorwaltet, der etwaige Rückstand abgesaugt und das Filtrat mit Essigsäure versetzt. Man erhält so die Säure in Form eines aus glänzenden Prismen bestehenden eigelben Krystallpulvers, welches alle Eigenschaften der von Weidel und Cobenzl[2]) aus Sulfocinchoninsäure durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellten α-Oxycinchoninsäure zeigt, mit Ausnahme des Schmelzpunktes, den wir wiederholt bei verschieden dargestellten wasserfreien Präparaten im zugeschmolzenen Röhrchen bei 280° C. fanden. Weidel und Cobenzl fanden denselben bei 254—256° C. Auch die später zu beschreibende Oxydation der Oxycarbonsäure lässt diese als isomer mit jener von Weidel und Cobenzl beschriebenen Verbindung erscheinen.

---

[1]) Werden obige Gewichtsverhältnisse nicht eingehalten oder wird unter höherem Druck bei 100° C. operirt, so zeigt der nach dem Neutralisiren mit Essigsäure erhaltene Niederschlag eine schwarze Farbe, die auf ein Misslingen der Operation hindeutet.

[2]) Monatshefte 1880.

Was die Ausbeute an Säure betrifft, so dürfte dieselbe 20—25 pCt. des angewandten Oxychinolins betragen und wird bei längerem Kochen sich noch günstiger gestalten.

I. 0.1747 g der bei 105° C. getrockneten wasserfreien Säure gaben mit Kupferoxyd-Asbest verbrannt 0.4072 g Kohlensäure und 0.0612 g Wasser.

II. 0.2225 g gaben bei 16° C. und 741 mm Barometerstand 15.3 ccm Stickgas.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_7NO_3$
C	63.56	—	63.48 pCt.
H	3.88	—	3.70 »
N	—	7.77	7.40 »

Die wässrige Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, dagegen bewirkt Eisenvitriollösung keine Farbenveränderung oder Niederschlag. Die Säure ist in siedendem Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Benzol sehr schwer löslich und selbst mit siedendem Eisessig gelingt es sehr schwer, grössere Substanzmengen in Lösung zu bringen. Mit Säuren verbindet sich die Oxycarbonsäure wie mit Basen. Die Salzsäureverbindung ist in Wasser leicht löslich und wird, wie oben erwähnt, durch Zusatz von Salzsäure in glänzenden Nadeln gefällt. Das Chloroplatinat zeigt, wie bereits Weidel und Cobenzl gefunden, zersetzliche Eigenschaften; es wurde als hellgelbes, in dünnen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz erhalten.

Silbersalz. Zu einer verdünnten, wässrigen Lösung der Säure wurde nach dem Vorgang von Weidel und Cobenzl Silbernitrat zugefügt. Nach kurzer Zeit fallen »licht citronengelb gefärbte Flocken, die sich nach kurzer Zeit in mikroscopische Nadeln verwandeln«.

Die Verbindung ist nach dem Trocknen bei 105° C. als wasserfrei anzusehen.

0.200 g Silbersalz gaben geglüht 0.0448 g metallisches Silber.

	Gefunden	Ber. f. $C_{10}H_6AgNO_3 + C_{10}H_7NO_3$
Ag	22.04	22.26 pCt.

Baryumsalz. Die neutrale Verbindung wird durch Digeriren der Säure mit Baryumcarbonat dargestellt. Dieselbe ist in Wasser mit lichtgelber Farbe leicht löslich. Wird die wässrige Lösung mit Aetzbaryt versetzt, so erhält man in weissen, »verfilzten« Nädelchen das so charakteristische basische Salz, welches erst beim Trocknen auf 140—150° C. sein Wasser verlor.

0.2105 g gaben mit Schwefelsäure geglüht 0.1501 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_5BaNO_3$
Ba	41.92	42.28 pCt.

Erhitzt man die Oxycarbonsäure vorsichtig in einem Retörtchen, so entsteht unter geringer Bräunung Orthooxychinolin, welches aus

Weingeist umkrystallisirt den Schmelzpunkt 75° C., mit Eisenchlorid Grünfärbung zeigte, womit erwiesen ist, dass die Hydroxylgruppe zum Stickstoff in der Orthostellung im Benzolreste steht, was a priori als wahrscheinlich erschien.

Oxydation.

Dieselbe wurde genau nach Weidel's Vorschrift mittelst Kaliumpermanganats in alkalischer Lösung ausgeführt. 5 g der Oxycarbonsäure wurden in verdünnter Kalilauge gelöst, auf ungefähr 750 ccm verdünnt und langsam in die siedende Lösung Permanganat eingetragen. Die Theorie würde, wenn, wie Weidel gefunden, Pyridintricarbonsäure entstehen soll, 22 g verlangen. Es wurde aber weit weniger dieses Oxydationsmittels eingetragen und der Kolbeninhalt blieb dann nach einigen Stunden am Wasserbad deutlich violett gefärbt [1]). Die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade eingeengt und mit Bleiessig gefällt. Der so erhaltene weisse dichte Niederschlag wurde abgesaugt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das von Schwefelblei abfiltrirte Filtrat wurde zur Krystallisation eingedampft. Die so erhaltene Säure wurde auf einer Thonplatte getrocknet, um aus Wasser wiederholt umkrystallisirt zu werden. Man erhält so

Pyridindicarbonsäure,

welche krystallinische Structur, hellgelbe Farbe, Schmelzpunkt 234° bis 235° C. zeigt. Eisenvitriol bewirkt eine blutrothe Färbung, nach 12 Stunden erfolgt eine schön krystallinische Fällung eines hellgelben Salzes.

I. 0.2326 g gaben 0.432 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.
II. 0.25 g gaben 0.4574 g Kohlensäure und 0.0805 g Wasser.
III. 0.2215 g gaben bei 16° C. 741 mm Barometerstand, 15.3 ccm Stickstoff.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_7H_5O_4N$
C	50.64	49.88	—	50.30 pCt.
H	3.45	3.57	—	2.99 »
N	—	—	8.61	8.38 »

Da die *a*-Oxychinolincarbonsäure von Weidel und Cobenzl mit der von uns dargestellten die grösste Aehnlichkeit zeigt, diese sich auch auf die von uns untersuchten charakteristischen Salze erstreckt, so ist die Thatsache, dass bei der Oxydation eine Pyridindicarbonsäure entsteht, während Weidel und Cobenzl als Oxydationsproduct eine Pyridintricarbonsäure gefunden haben, von ausschlag-

[1]) Wir überzeugten uns durch einen besonderen Versuch, dass die Pyridindicarbonsäure durch Permanganat nicht weiter verändert wird.

gebender Bedeutung für die Isomerie unserer Oxycarbonsäure mit jener α-Säure, und wird eine eingehendere Untersuchung dieser Pyridindicarbonsäure, speciell ihres Verhaltens beim vorsichtigen Erhitzen, rückwirkend und entscheidend für die Kenntniss der Stellung der Carboxylgruppen in unserer Oxychinolincarbonsäure sich erweisen.

Von den bekannten Pyridindicarbonsäuren kommt hier nur Weidel's Isocinchomeronsäure und Böttinger's Pyridindicarbonsäure in Betracht. Erstere schmilzt bei 236° C., letztere bei 234—235° C. Isocinchomeronsäure giebt ein pulveriges, weiss gefälltes Silbersalz, während jenes der Böttinger'schen Säure gelatinös fällt und erst nach einiger Zeit krystallinisch wird. Ein gleiches Verhalten zeigt auch das Silbersalz unserer Dicarbonsäure. Dass in dieser eine Carboxylgruppe zum Stickstoff in der α-Stellung steht, wird nach der charakteristischen Rothfärbung mittelst Eisenvitriollösung sehr wahrscheinlich [1]), so dass nur die Stellungsfrage in Beziehung auf die zweite Carboxylgruppe zu lösen sein wird.

Diese Untersuchung soll in nächster Zeit in angedeuteter Richtung fortgesetzt und auf Paraoxychinolin wie Oxypyridin, Kairinkalium ausgedehnt werden.

Was die Einwirkung von Chloroform auf Orthooxychinolinnatrium betrifft, so entsteht hierbei, wie unsere Untersuchung zeigt, nicht etwa der zu erwartende Aldehyd der hier beschriebenen Oxychinolincarbonsäure, sondern eine Substanz, die als Chinoleukaurin $CH\begin{matrix}C_9H_5NHO\\C_9H_5NHO\\C_9H_5NHO\end{matrix}$ aufzufassen ist und deren Untersuchung nächstens abgeschlossen werden soll.

---

523. O. Fischer und H. van Loo: Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise des β-Dichinolylins. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der ersten Mittheilung [2]) über diesen Gegenstand theilten wir die Darstellungsweise des Dichinolylins und einige Abkömmlinge desselben kurz mit. Als hauptsächliches Resultat constatirten wir die Bildung einer neuen Chinolincarbonsäure bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Wir bemerkten dabei, dass diese Säure die siebente, der heutigen Theorie nach mögliche, Monocarbonsäure des

[1]) Skraup, Monatshefte 1886. [2]) Diese Berichte XVII, 1899.

Chinolins sei, welche entweder als B 2- oder B 4-Carbonsäure betrachtet werden müsse, und benannten die Säure vorläufig als Anachinolincarbonsäure.

Bei weiterer Verfolgung des Gegenstandes wurden noch einige Beobachtungen gemacht, die wir hier folgen lassen wollen.

1. β-Dichinolylinjodäthylat.

Erhitzt man die Base mit einem Ueberschuss von Jodäthyl in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Druck auf 90—100°, so ist nach dem Erkalten die Röhre mit prächtigen, centimeterlangen, rubinrothgefärbten Krystallen erfüllt, welche das Hauptproduct der Reaction bilden. Nebenbei entstehen in sehr geringer Menge moosgrüngefärbte, weiche Nädelchen, welche die rothe Krystallmasse durchsetzen.

Der Röhreninhalt wird vom überschüssigen Jodäthyl und Alkohol befreit und mit heissem Chloroform behandelt, worin sich der grüne Körper auflöst.

Die Base hat hierbei nur ein Molekül Jodäthyl addirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2 . C_2H_5J$
C	58.2	58.4 pCt.
H	4.1	4.1 »
N	6.9	6.8 »

Das Jodadditionsproduct ist sehr unbeständig, es wird beim Kochen mit Alkohol zersetzt, indem die ursprüngliche Base zurückgebildet wird. Auch Wasser zersetzt die Verbindung in die Componenten.

Es gelang nicht, trotz Anwendung eines grossen Ueberschusses an Jodäthyl, ein zweifach äthylirtes Product zu gewinnen.

2. Einwirkung von Brom.

Löst man Dichinolylin in der Kälte in Chloroform und setzt dann in Chloroform gelöstes Brom hinzu, so scheidet sich sofort ein rother krystallinischer Niederschlag ab, der auf Zusatz von kohlensaurem Natron in schwach gelblich gefärbte, bei 192° schmelzende Nädelchen verwandelt wird. Zusatz von schwefliger Säure bewirkt Entfärbung unter gleichzeitiger Bildung von schwefelsaurem Dichinolylin. Es hat sich also bei der Einwirkung von Brom ein Additionsproduct gebildet.

Der oben erwähnte rothe Bromniederschlag wurde durch sorgfältiges Waschen mit Chloroform von anhängendem Brom befreit, dann auf porösen Thonplatten und zuletzt im Vacuum über Kalk getrocknet.

Die Analyse ergab, dass ein Tetrabromproduct vorliege.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{12}N_2Br_4$
C	37.34	37.5 pCt.
H	2.6	2.1 »
Br	55.7	55.5 »

3. Einwirkung von Schwefelsäure.

Durch Erhitzen mit der zehnfachen Menge an rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht Dichinolylindisulfosäure. Man erhitzt so lange, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig in Natronlauge löst.

Man verwandelt die Säure in ihr Baryumsalz, welches kleine concentrisch gruppirte Nädelchen bildet.

Sehr schön krystallisirt das Kalisalz der Sulfosäure, welches weisse glänzende Prismen bildet und durch doppelte Umsetzung aus dem Barytsalz mit kohlensaurem Kali gewonnen wird.

Das Kalisalz krystallisirt aus 50procentigem Alkohol mit 3 Molekülen Krystallwasser, welch' Letzteres durch längeres Erhitzen auf 150° ausgetrieben wird.

Ber. für $C_{18}H_{10}N_2(SO_3K)_2 + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	9.89	9.95 pCt.

Eine Schwefelbestimmung der getrockneten Substanz ergab für

S 13.1 pCt., während 13.0 pCt.

sich berechnen.

Die Dichinolindisulfosäure ist sehr leicht löslich in Wasser und wird aus der concentrirten Lösung durch Alkoholäther in gelblichen Flocken gefällt.

4. Oxydation des β-Dichinolylins.

Wie bereits in der früheren Mittheilung erwähnt, entsteht durch Oxydation des Dichinolylins in Eisessiglösung mit Chromsäure die früher als Anachinolincarbonsäure bezeichnete Säure.

Den früheren Beobachtungen über diese Chinolincarbonsäure, welche wohl sicherlich identisch ist mit der von Skraup und Brunner (Wiener Monatshefte VII, 142) in neuester Zeit erhaltenen Säure aus Metatoluchinolin, wollen wir hier noch einige Bemerkungen folgen lassen.

Die früher erhaltene Carbonsäure war aus Benzol krystallisirt, wobei sie noch schwach gelbliche Nadeln bildete. Aus Wasser erhält man sie vollkommen farblos. Der Schmelzpunkt der aus Wasser krystallisirten Substanz wurde etwas niedriger gefunden, als der aus Benzol erhaltene.

Wir fanden, aus Wasser krystallisirt, den Schmelzpunkt 248—249°. Auch der durch das salzsaure Salz gereinigte Körper zeigte genau denselben Schmelzpunkt.

Das salzsaure Salz bildet beim raschen Krystallisiren sternförmig gruppirte Nadeln, bei sehr langsamem Ausscheiden werden schmale, flache Prismen erhalten, die sehr schön ausgebildet sind.

Das Platinsalz wurde aus verdünnter warmer Lösung in kreuzförmig vereinigten Krystallen oder in kurzen, dicken gelben Prismen erhalten. Dasselbe ist, wie schon in der vorigen Mittheilung hervorgehoben wurde, krystallwasserfrei.

Sind auch noch kleine Differenzen in den Beobachtungen von Skraup und Brunner und den unseren aufzuklären, so viel scheint doch sicher, dass beide Substanzen identisch sind. Durch die Bildung aus Metatoluchinolin geht dann ferner hervor, dass die Säure die Metastellung besitzt und als Metachinolincarbonsäure zu bezeichnen ist, während die bisherige Metasäure vom Schmelzpunkt über 357° die Anachinolincarbonsäure darstellt.

5. Pyridylchinolincarbonsäure.

Wie bereits in der vorläufigen Mittheilung angegeben, verhält sich das Dichinolylin bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure durchaus anders, als wenn die Oxydation in essigsaurer Lösung ausgeführt wird. Da in beiden Fällen dasselbe oxydirende Agenz verwandt wird, ist es also lediglich das Lösungsmittel, welches die Verschiedenheit des Resultates bewirkt. Dies dürfte wohl auch bei der Oxydation der natürlichen Alkaloïde, die ja in neuerer Zeit so häufig ausgeführt wurde, zu berücksichtigen sein.

β-Dichinolylin wurde in Schwefelsäure (1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wassers) gelöst und tropfenweise mit einer concentrirten Chromsäurelösung versetzt. Die Oxydation geht langsam in der Kälte vor sich, später unterstützt man die Einwirkung durch Erwärmen. Nach dem Erkalten scheidet sich ein in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirender Körper, gemengt mit etwas chromsaurem Dichinolylin ab. Man filtrirt über Glaswolle und löst den schwach braungefärbten Körper in warmer Soda.

Aus der alkalischen Lösung scheidet verdünnte Schwefelsäure einen gelben, flockigen Niederschlag ab, der nochmals in Soda gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wurde. Nach tüchtigem Auswaschen wurde er in sehr verdünntem Alkohol gelöst und längere Zeit mit Thierkohle gekocht.

Aus der entfärbten Lösung wurden schön glänzende Nadeln ausgeschieden, die bei 271—273° unter Bräunung schmelzen und Kohlendioxyd entwickeln.

Die Säure löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol. Sie ist eine einbasische Säure, andererseits jedoch auch Base, da sie sich selbst in verdünnter Salzsäure leicht auflöst.

Bei 130° getrocknet ergab sie folgende Daten:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{15}H_{10}N_2O_2$
C	71.74	71.87	71.6	72.0 pCt.
H	4.36	4.4	4.06	4.0 »
N	11.4	—	—	11.2 »

Das neutrale Ammoniumsalz giebt folgende Reactionen:

Kupferacetat erzeugt einen hellgrünen Niederschlag, der sich beim Kochen theilweise zersetzt.

Mit schwefelsaurer Magnesia gekocht, scheidet sich nach dem Erkalten ein krystallinischer Niederschlag ab, der unter dem Mikroskop in Form von farblosen, radienförmig gruppirten Nadeln erscheint.

Mit Quecksilberchlorid entsteht in der Kälte eine Opalisirung, beim Erwärmen ein feiner Niederschlag.

Cobaltlösung ruft einen röthlich braunen Niederschlag hervor, der nach längerem Kochen sich in braune Blättchen verwandelt.

Silbernitrat scheidet in einer verdünnten Lösung des neutralen Ammoniumsalzes einen schwach gelb gefärbten voluminösen Niederschlag aus. Derselbe ist in warmem Wasser so gut wie unlöslich, geht aber beim anhaltenden Kochen in ein compactes, krystallinisch aussehendes, Aggregat über.

Dasselbe ist ziemlich lichtbeständig. Bei 100° getrocknet ergab dasselbe 30.6 pCt. Silber, während sich für $C_{15}H_9N_2O_2Ag$ 30.25 pCt. berechnen.

Erhitzt man das Silbersalz für sich, so zersetzt es sich und es bilden sich brenzliche Dämpfe, die sich zu einem dicken Oel verdichten, welches rasch erstarrt.

Zur Darstellung dieses Körpers wird folgendermaassen verfahren. Das scharf getrocknete Silbersalz wird in kleinen Portionen in Retörtchen destillirt. Das im Retortenhalse erstarrte Oel zunächst mit Wasserdampf destillirt, wobei sich im vorgelegten Köhler schöne, farblose, glänzende Prismen verdichten, denen ein Oel beigemengt ist. Die übergetriebenen Bestandtheile werden in Salzsäure gelöst und mit Platinchlorid gefällt. Es scheidet sich dabei in geringer Menge ein fast unlösliches Platinsalz ab, während das Platindoppelsalz der Hauptbase, welches leichter löslich ist, in der Mutterlauge bleibt.

Das Letztere krystallisirt in röthlich gelben, federartig-gruppirten Nadeln und besitzt die Zusammensetzung:

$$(C_{14}H_{10}N_2HCl)_2 + PtCl_4$$

	Gefunden	Berechnet
Pt	23.6	23.67 pCt.

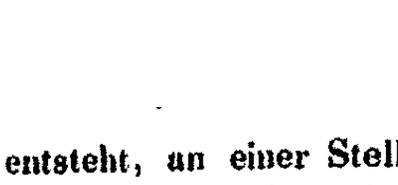
Zur Darstellung der Base $C_{14}H_{10}N_2$ wurde das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das salzsaure Salz concentrirt, mit Natron-

lauge die Base abgeschieden, welche mit Aether extrahirt wurde. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Abdunsten die Base in Form von weissen, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkte 104°.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2$
C	81.2	81.5 pCt.
H	5.0	4.8 »

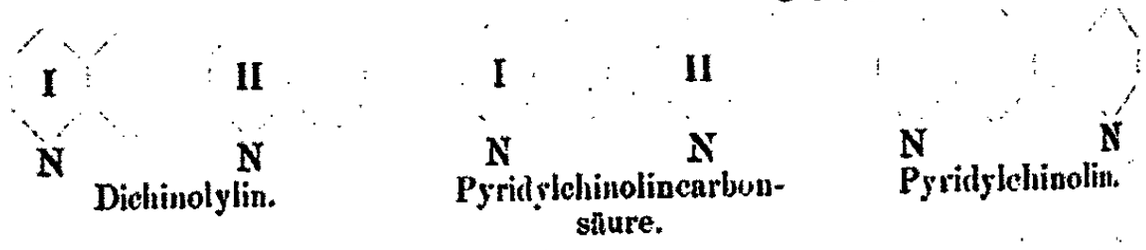
Leider war die Menge der erhaltenen Base, die man als Pyridylchinolin bezeichnen kann, ziemlich gering, so dass eine ausführliche Untersuchung bisher nicht ausgeführt werden konnte.

Bei der Oxydation des Dichinolylins wird also in essigsaurer Lösung durch Chromsäure ein ganzer Chinolinkern in Carboxyl umgewandelt, indem Metachinolincarbonsäure



entsteht, an einer Stelle ist also die Verknüpfung der Chinolinreste im Benzolkern. Da jedoch andererseits bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure Pyridylchinolincarbonsäure gebildet wird, welche unter Abspaltung von Carboxyl eine Base mit 2 Atomen Stickstoff liefert, so muss bei letzterer Operation nur ein Benzolkern angegriffen werden, welcher 2 Kohlenstoffatome verliert und dabei wahrscheinlich zunächst eine sehr unbeständige Dicarbonsäure bildet. Diese Letztere spaltet Carboxyl ab und geht in die Pyridylchinolincarbonsäure über. Die Verknüpfungsstelle der Chinolyle an der zweiten Seite des Moleküls muss also im Pyridinkern liegen.

Sonach ergeben sich folgende Formeln für diese Substanzen:



Dichinolylin. Pyridylchinolincarbonsäure. Pyridylchinolin.

Bei diesen Formeln ist jedoch die Verknüpfungsstelle des einen Chinolylrestes mit dem anderen nur für den Kern I sicher, während das Eingreifen in den Kern II sowohl in der α- als β- als γ-Stellung stattfinden kann. Darüber müssen spätere Versuche entscheiden.

Interessant dürfte nach diesen Thatsachen auch das Verhalten der Dinaphtyle bei verschiedenen Oxydationsverfahren sein.

Erlangen, den 10. August 1886.

---

524. Oskar Widman: Ueber die Constitution des Glycolurils.

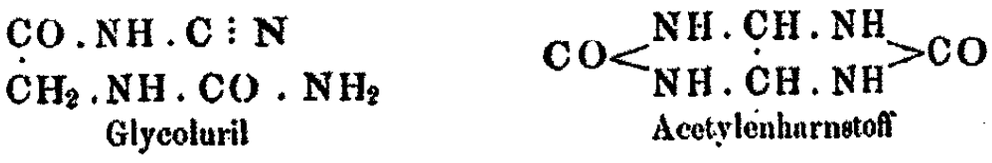
(Eingegangen am 14. August.)

Schon 1865 hat H. Rheineck [1]) durch Reduction des Allantoïns mit einprocentigem Natriumamalgam einen wohl krystallisirten Körper erhalten, den er Glycoluril nannte. Die Verbindung wird nach folgender Reactionsformel gebildet:

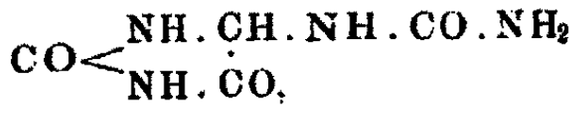
$$C_4H_6N_4O_3 + H_2 = C_4H_6N_4O_3 + H_2O.$$

Sie scheidet sich bei der Abkühlung einer heissen, wässerigen Lösung theils in kleinen, oktaëdrischen Krystallen, theils und namentlich bei ruhiger, langsamer Krystallisation in spiessförmigen Nadeln ab, giebt, mit Silbernitrat und hinreichendem Ammoniak versetzt, eine Silberverbindung $C_4H_4Ag_2N_4O_2$ in strohgelben Flocken und geht beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser unter Entweichen von Ammoniak (ein secundäres Zersetzungsproduct von freigemachtem Harnstoff) in Hydantoïnsäure über.

Ueber die Constitution dieses Körpers sind schon mehrere Ansichten ausgesprochen und mindestens zwei Constitutionsformeln vorgeschlagen worden, ohne dass irgend eine als haltbar angesehen werden kann. Hugo Schiff [2]) hat in seiner Abhandlung über Acetylenharnstoff die Meinung geäussert, dass diese Verbindung mit dem Glycoluril isomer sei und dass diese Isomerie in den beiden Formeln:



ihren wahrscheinlichsten Ausdruck finden möge. Diese Formel des Glycolurils hält jedoch nicht eine Kritik aus. Dass eine gesättigte Verbindung wie Allantoïn,



während eines Reductionsprocesses in eine Verbindung übergehen können würde, welche eine dreifache Bindung enthält, wie die Cyangruppe, ist wohl doch zu wenig wahrscheinlich. Uebrigens ist die Formel selbst unannehmbar, weil sie angiebt, dass Glycoluril ein Cyanamidderivat der Hydantoïnsäure sein würde. Nun weiss man indessen hinlänglich, dass die Cyanamidderivate sehr unbeständig sind, dass aber Glycoluril in hohem Grade beständig ist: es löst sich unzersetzt in rauchender Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure.

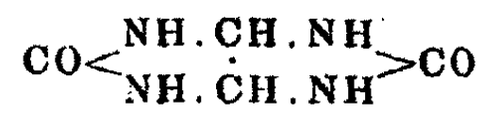
[1]) Ann. Chem. Pharm. 58, 219.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 189, 157.

Man hat indessen auch eine andere Formel für das Glycoluril aufgestellt, welche ziemlich allgemein angenommen zu sein scheint [1]), nämlich die folgende:



Diese kann jedoch ebenso wenig wie jene als befriedigend angesehen werden. Sie trägt zwar dem leichten Uebergange des Glycolurils in die Hydantoïnsäure und Harnstoff Rechnung, stimmt aber mit der Formel des Allantoïns gar nicht überein, und doch ist das Glycoluril durch eine einfache Reduction des Allantoïns entstanden [2]). Dieses Verhältniss ist auch von Grimaux [1]) hervorgehoben worden. Dieser Chemiker konnte jedoch keine bessere Formel aufstellen und glaubte, dass die Darstellung und Natur des Glycolurils desshalb neue Untersuchungen erheische.

In der That giebt es nur eine Auffassung von der Constitution des Glycolurils, welche mit den Thatsachen stimmt und die Darstellung und die Reactionen dieses Körpers ungezwungen erklärt. Diese wird durch die Formel

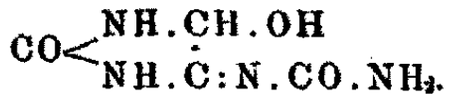


ausgedrückt. Diese Constitution gehört indessen unzweifelhaft dem von H. Schiff und Böttinger [3]) aus Glyoxal und Harnstoff dargestellten Acetylenharnstoff. Glycoluril und Acetylenharnstoff sollten dann identisch sein. Die Identität ist aber bisher von keinem Forscher in Frage gestellt. Alle nehmen an, dass die beiden Körper verschieden sind. Auch stimmen die in der Literatur vorkommenden Angaben über die Eigenschaften und Reactionen derselben nicht überein. So z. B. soll das Glycoluril beim Kochen mit Barythydrat Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) und Hydantoïnsäure, mit verdünnter Salzsäure Harnstoff und Hydantoïn geben, während der Acetylenharnstoff

---

[1]) Ponomarew, Journ. d. russisch-chem. Gesellsch. Bd. 11. — Grimaux, Annales de chimie et de physique Tome 11, 5. série. p. 397. — Beilstein, Handb. der org. Chemie S. 1043.

[2]) Um diese Schwierigkeit zu umgehen, hat man freilich eine andere Constitutionsformel für das Allantoïn als die oben angeführte von Grimaux vorgeschlagen, nämlich



Gegen diese Formel streiten jedoch sowohl die Bildungsweisen als auch die Umwandlungsweisen des Allantoïns, was bei einer näheren Erwägung leicht ersichtlich ist.

[3]) Diese Berichte X, 1923; XI, 1787.

unter denselben Verhältnissen von Barythydrat in Ammoniak, Kohlensäure und Oxalsäure, von verdünnter Salzsäure im Rohr bei 125° in Harnstoff, Kohlensäure und Ammoniak gespalten werden soll. Ich habe desshalb die beiden Körper dargestellt und sie einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, um zu entscheiden, ob sie wirklich identisch sind oder nicht.

Zerfallen beim Kochen mit Barythydrat. Der aus Glyoxal und Harnstoff nach dem Schiff'schen Verfahren dargestellte und sorgfältig durch Umkrystallisiren aus kochendem, reinem oder mit etwas Salzsäure versetzten Wasser gereinigte Acetylenharnstoff wurde mit concentrirtem Barytwasser gekocht ganz nach der von Rheineck bei dem Glycoluril gegebenen Vorschrift. Das Kochen wurde nur so lange fortgesetzt, bis eine von dem abgeschiedenen Baryumcarbonat abfiltrirte Probe nicht länger beim Erkalten noch unzersetzten Acetylenharnstoff absetzte. Während des Erwärmens roch die Flüssigkeit sehr schwach nach Ammoniak. Die Lösung wurde dann durch einen Kohlensäurestrom und nachheriges Aufkochen von überschüssigem Barythydrat befreit und das Filtrat scharf abgedampft. Die so erhaltene Lösung eines Baryumsalzes konnte auf jeden Grad der Concentration gebracht werden, ohne je zu krystallisiren. Es bleibt nur ein Syrup zurück, welcher jedoch beim Reiben mit Alkohol erstarrt. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure genau ausgefällt. Das Filtrat gab nach Abdampfen bis zu starker Concentration eine beträchtliche Menge farbloser, glänzender, monokliner Prismen oder an den Enden zugespitzter, länglicher Tafeln. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt circa 27 pCt. vom angewandten Acetylenharnstoff. Die Säure besitzt die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der Hydantoïnsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_6N_2O_3$
C	30.66	30.51 pCt.
H	5.44	5.08 »

Das Natriumsalz der Säure giebt beim Versetzen mit einer Lösung von Silbernitrat ein in kleinen, farblosen, glänzenden Tafeln krystallisirendes Silbersalz, was für die Hydantoïnsäure sehr charakteristisch ist. In dem Baryumniederschlage habe ich vergebens nach Oxalsäure gesucht. Der Acetylenharnstoff wird somit ganz wie das Glycoluril beim Kochen mit concentrirtem Barytwasser in Hydantoïnsäure und Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) gespalten, giebt aber nicht, wie es Schiff angiebt, Oxalsäure.

Löslichkeit. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse, welche bei Verbindungen, die Schmelzpunktsbestimmungen nicht erlauben, behufs Identificirung von grösster Wichtigkeit sind, liegt nur eine Angabe von Schiff, betreffend die Löslichkeit des Acetylenharnstoffs, vor.

Tausend Theile Wasser von 15° sollen drei Theile dieser Verbindung lösen, d. h. ein Theil der Verbindung löst sich in 333 Theilen Wasser von 15°. Nach einer von mir ausgeführten Bestimmung löst sich aber das Glycoluril nur in 1090 Theilen Wasser von 17°. Diese Verschiedenheit war nach dem eben erwähnten Ergebnisse ganz unerwartet und veranlasste mich noch eine Löslichkeitsbestimmung auf ganz reinen Acetylenharnstoff selbst zu machen. Diese ergab, dass dieser Körper in der That erst von 1060 Theilen Wasser von 17° aufgenommen wird [1]). Die beiden Verbindungen zeigen somit auch hinsichtlich der Löslichkeit eine vollkommene Uebereinstimmung.

Silbersalze. Rheineck giebt an, dass das Glycoluril unter den schon erwähnten Umständen ein in strohgelben Flocken ausfallendes Silbersalz liefert. Diese Reaction, welche ja sehr charakteristisch ist, kann ich völlig bestätigen. Ich habe ausserdem bei dem angestellten Versuche gefunden, dass der Acetylenharnstoff sich auch in dieser Hinsicht ganz wie das Glycoluril verhält. Das Salz ist von Rheineck analysirt worden und hat sich dabei nach der Formel $C_4H_4Ag_2N_4O_2$ zusammengesetzt erwiesen. Ich selbst habe es nicht für nöthig gehalten, das aus dem Acetylenharnstoff dargestellte Präparat zu analysiren.

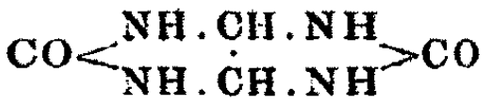
Was schliesslich die Krystallform anbelangt, so stimmen die älteren Angaben über die beiden Körper auch nicht in dieser Hinsicht ganz gut überein. Das Glycoluril krystallisirt nach Rheineck in kleinen, oktaëdrischen Krystallen oder in spiessförmigen Nadeln, der Acetylenharnstoff nach H. Schiff und Böttinger theils in kleinen, harten Prismen oder Blättchen, theils in prachtvollen, zuweilen 3—4 cm langen Nadeln. Es verhält sich indessen so, dass es gar keinen Unterschied zwischen den beiden Körpern giebt. Ich habe das Glycoluril in kleinen Prismen und in prachtvollen, langen Nadeln auftreten gesehen ebensowohl wie den Acetylenharnstoff in kleinen, oktaëdrischen Krystallen (namentlich beim Versetzen einer Lösung des Acetylenharnstoffs in concentrirter Schwefelsäure mit Wasser) und in spiessförmigen Nadeln.

Zufolge der eben erwähnten Beobachtungen ist es klar, dass

---

[1]) Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Die ganz reinen Substanzen wurden *in kochendem* Wasser gelöst und dann die Lösungen gleiche längere Zeit (24 Stunden oder mehr) bei 17° in Ruhe gelassen. Nach dem Abfiltriren der abgeschiedenen Krystalle wurden die Lösungen gewogen und zur Trockne eingedampft und dann die Rückstände bei 100° getrocknet und gewogen.

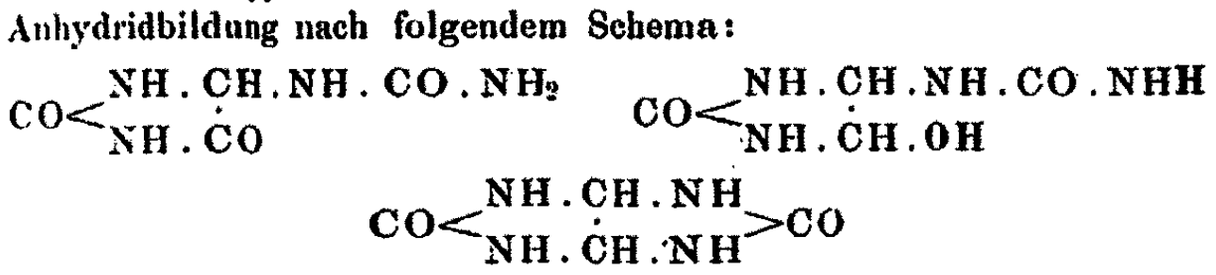
Glycoluril und Acetylenharnstoff identisch sind, und nach der Formel



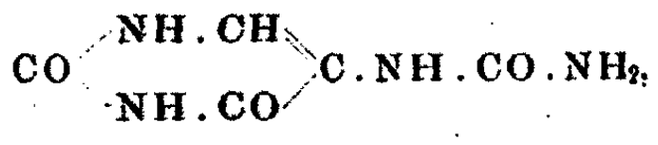
constituirt sind. Für die so zusammengesetzte Verbindung hat man nun einen einzigen Namen zu erwählen und scheint mir in solchem Falle Acetylenharnstoff angemessener als Glycoluril.

Es ist nunmehr sehr leicht, die Bildung des Acetylenharnstoffs (Glycolurils) durch Reduction des Allantoïns zu verstehen.

Die an Kohlenstoff gebundene Carbonylgruppe des Allantoïns wird demnach bei der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs in eine CH.OH-Gruppe verwandelt und dann erfolgt spontan eine innere Anhydridbildung nach folgendem Schema:



Diese hier verlaufende spontane Anhydridbildung, zusammengestellt mit dem Verhalten des Allantoïns, ist in hohem Grade interessant. Das Allantoïn kann nämlich nach den bisherigen Beobachtungen nicht direct in ein inneres Anhydrid übergeführt werden. Es scheint desshalb, als könnte in analog constituirten Verbindungen eine Carbonylgruppe nicht mit der Amidogruppe unter Wasseraustritt reagiren zur Bildung einer geschlossenen, fünfgliederigen Kette, wohl aber eine CH.OH-Gruppe, das heisst mit anderen Worten, dass unter den vorliegenden Umständen die Neigung zur Bildung eines Lactams gross zu sein scheint, während eine Neigung zur Bildung eines Lactims gar nicht vorhanden ist, insofern man die Benennungen Lactam und Lactim ausserhalb der Derivate der Amidosäuren anwenden darf. Dieser Satz findet in den interessanten Untersuchungen von Behrend [1]) zum Theil eine Stütze. Das von diesem Chemiker dargestellte Hydroxyxanthin,

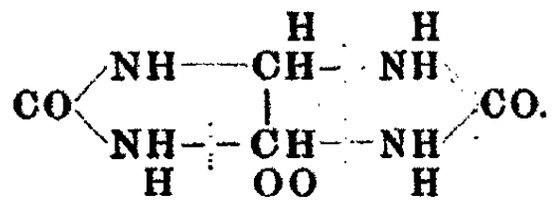


konnte ebensowohl als das homologe Methylhydroxyxanthin sogar Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bis auf 100° ertragen, ohne in ein Anhydrid überzugehen. Es ist zufolge der Analogie mit Allantoïn sehr wahrscheinlich, dass die beiden Körper innere Anhydride liefern werden, wenn man sie einem Reductionsprocesse unterwirft, so

[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 40.

dass die fragliche Carbonylgruppe in eine CH . OH-Gruppe verwandelt wird. Hoffentlich wird Behrend während seiner fortgesetzten Untersuchungen die Gültigkeit dieser Hypothese experimentell prüfen.

Was nun die Spaltung des Acetylenharnstoffs in Harnstoff und Hydantoïnsäure betrifft, so muss man sich den Verlauf der Reaction unter Aufnahme von 2 Molekülen Wasser in folgender Weise vorstellen:



Upsala, Universitätslaboratorium, im August 1886.

525. Th. Zincke und F. Rathgen: Ueber Benzol- und Toluolazonaphtole und die isomeren Hydrazinverbindungen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

I. Ueber Benzolazonaphtole.

Wie die Versuche von Zincke und Bindewald[1]) ergeben haben, ist das aus Phenylhydrazin und α-Naphtochinon entstehende Hydrazid identisch mit dem Benzolazo-α-naphtol, während aus dem β-Naphtochinon ein Hydrazid erhalten wurde, welches sich als isomer mit dem Benzolazo-β-naphtol erwies. Das β-Naphtochinonhydrazid zeigte kaum basische Eigenschaften, das Benzolazo-β-naphtol gab mit Säuren unbeständige Verbindungen; mit Brom lieferte das erstere ein Bibromid, letzteres dagegen ein Monobromid.

Die Isomerie der beiden Verbindungen wurde als Ortsisomerie aufgefasst entsprechend den Formeln:

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\ N_2HC_6H_5\beta\end{cases}\alpha \quad \text{und} \quad C_{10}H_6\begin{cases}O\\ N_2HC_6H_5\alpha\end{cases}\beta,$$

welche natürlich je nachdem das Chinon als Superoxyd oder als Diketon aufgefasst wird, verschieden interpretirt werden müssen. Jedenfalls steht der Rest $N_2HC_6H_5$, welcher in beiden Verbindungen

[1]) Diese Berichte XVII, 3026.

enthalten ist, er mag constituirt sein wie er will, bei der einen Verbindung in der α-, bei der andern in der β-Stellung. Es folgt dieses sowohl aus den bei der Reduction erhaltenen Verbindungen als auch aus dem Verhalten der beiden isomeren Derivate gegen Salpetersäure, welches wir jetzt genauer studirt haben.

Das Benzol-azo-β-naphtol giebt bei der Reduction mit Zinnchlorür das α-Amido-β-naphtol, welches durch Oxydation in β-Naphtochinon übergeht; das β-Naphtochinonhydrazid dagegen liefert das von Liebermann beschriebene β-Amido-α-naphtol, wovon wir uns durch genaue Vergleiche überzeugt haben. Im Gegensatz zu dem ersteren soll das letztere bei der Oxydation kein β-Naphtochinon, sondern einen gelbbraunen amorphen Körper geben. Ein Grund hierfür ist nicht einzusehen, da die gegenseitigen Beziehungen von Hydroxyl und Amid in den beiden Amidonaphtolen kaum verschieden genannt werden können; wir haben desshalb uns veranlasst gesehen, jenes Oxyationsproduct genauer zu untersuchen. Das β-Amido-α-naphtol wurde zu diesem Zweck aus reinem β-Nitroso-α-naphtol durch Reduction mit Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff dargestellt und als salzsaures und schwefelsaures Salz verwendet; als Oxydationsmittel dienten Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Chromsäure. Das Resultat war im Wesentlichen das Gleiche, das frisch gefällte Product sah dem β-Chinon ähnlich, nach dem Abfiltriren und Trocknen stellte es ein gelbbraunes amorphes Pulver dar, aus welchem durch Alkohol kein β-Naphtochinon ausgezogen werden konnte. Der erhaltene Körper steht aber in nächster Beziehung zu diesem Chinon, er ist unreines β-Dinaphtochinon (β-Dinaphtyldichinon), und kann durch Kochen mit Essigsäure, welcher Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) zugesetzt ist, leicht gereinigt und durch Ueberführung in das Anilid identificirt werden. Die Oxydation scheint demnach so zu verlaufen, dass zunächst das zur Hydroxylgruppe in der p-Stellung befindliche Wasserstoffatom fortgenommen wird, wodurch ein Körper $\left.\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right\}C_{10}H_5 . C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}\right.$ entsteht, welcher dann sofort in das Dichinon übergeht.

Diese Beobachtungen stehen im Widerspruch mit den früher von Zincke und Bindewald gemachten, welche aus dem Reductionsproduct des β-Naphtochinonhydrazids ein Oxydationsproduct erhielten, welches mit Anilin das bekannte, charakteristische β-Naphtochinonanilid gab; wir sind geneigt, anzunehmen, dass hier ein Irrthum oder eine Verwechslung vorliegt, doch könnte immerhin unter gewissen, schwer zu treffenden Bedingungen etwas β-Chinon aus dem β-Amido-α-naphtol entstehen; gegen Brom verhalten sich beide gleich, beide liefern Dibrom-β-naphtochinon.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Benzolazo-β-naphtol und das isomere β-Naphtochinonhydrazid entstehen Dinitronaphtole und zwar aus der ersteren Verbindung das Dinitro-β-naphtol, aus der zweiten das Dinitro-α-naphtol; in beiden Fällen wird also der Rest $N_2HC_6H_5$ durch die Nitrogruppe ersetzt, der vorhandene Sauerstoff in Hydroxyl übergeführt, während gleichzeitig eine zweite Nitrogruppe eintritt.

$$C_{10}H_6\begin{cases}N_2HC_6H_5\,\alpha\\O\quad\beta\end{cases}\text{ giebt }C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\,\alpha\\NO_2\,\alpha\\OH\,\beta\end{cases}$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}N_2HC_6H_5\,\beta\\O\quad\alpha\end{cases}\text{ giebt }C_{10}H_5\begin{cases}NO_2\,\alpha\\NO_2\,\beta\\OH\,\alpha\end{cases}.$$

Am glattesten geht die Reaction vor sich, wenn man zu der heissen essigsauren Lösung der Verbindungen vorsichtig Salpetersäure (1.4 spec. Gewicht) zufügt und die hellgelbe Flüssigkeit sofort in Wasser giesst. Mit Hülfe der Baryumsalze werden die Dinitronaphtole gereinigt. Das erhaltene α-Derivat schmolz bei 138°, das β-Derivat bei 194°, beide hatten die richtige Zusammensetzung.

In der citirten Mittheilung machen Zincke und Bindewald darauf aufmerksam, dass aus den beiden isomeren Verbindungen durch Einwirkung von Natriumamalgam alkalilösliche Verbindungen entstehen, sie sprechen die Hoffnung aus, auf diesem Wege zu wirklichen Oxyazoverbindungen gelangen zu können. Es wurde dabei vorausgesetzt, dass zunächst durch die Einwirkung von nascentem Wasserstoff in alkalischer Lösung eine Oxyhydrazoverbindung, z. B. $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\NH.NHC_6H_5\end{cases}$ entstehen würde, welche dann in die Azoverbindung $C_{10}H_6\begin{cases}OH\\N:NC_6H_5\end{cases}$ übergehen konnte.

Diese vorläufigen Beobachtungen haben wir jetzt genauer verfolgt und auch andere Reductionsmittel in Anwendung gebracht, z. B. Alkali und Zinkstaub, Schwefelammonium. Die betreffenden Verbindungen gehen bald farblos in Lösung, an der Luft wird dieselbe dunkel und scheidet dann auf Zusatz von Säuren einen rothbraunen, amorphen Niederschlag ab. Dieser ist indessen keine Azoverbindung und auch die alkalische Lösung enthält keine Hydrazoverbindung, sondern es findet, wie wir in geeigneter Weise feststellen konnten, sofort Spaltung des Moleküls in Amidonaphtol und Anilin statt. Ersteres oxydirt sich bei Gegenwart von Alkali sehr rasch und liefert einen rothen, in Alkali löslichen Körper, dessen Natur wir nicht haben feststellen können.

In neuester Zeit hat sich Dennaro[1]) mit den Benzolazoderivaten des α- und β-Naphtols beschäftigt; er scheint aber die Arbeiten von Liebermann, Bindewald und dem Einen von uns nicht zu kennen, wenigstens citirt er nur Typke, dessen Resultate er bezüglich des α-Naphtols bestätigt. Dennaro will sowohl aus dem α-Naphtol als auch aus dem β-Naphtol je 2 isomere Verbindungen erhalten haben und das Hauptproduct aus dem β-Naphtol erhält er für eine $\beta\beta$-Verbindung.

Die Richtigkeit dieser Angaben darf man gewiss in Zweifel ziehen, welche auch durch die Bestätigung der irrthümlichen Beobachtungen Typke's nicht beseitigt werden können. Nur ein Umstand kann Beachtung verdienen und hat uns veranlasst, einen Theil der Versuche von Dennaro zu wiederholen; dieser hat anders gearbeitet, als es sonst bei der Darstellung von solchen Azoderivaten üblich ist; er hat salpetersaures Anilin und β-Naphtol, in Alkohol gelöst, der Einwirkung von viel salpetrigsaurem Kali unterworfen.

Diesen Angaben sind wir gefolgt und haben 1 Theil salpetersaures Anilin mit 1 Theil β-Naphtol in 10 Theilen Alkohol gelöst und dazu eine gesättigte wässerige Lösung von 1.5 Theilen salpetrigsaurem Kali gesetzt. Die Azotirung erfolgt sehr langsam, aber nach etwa 12 Stunden haben sich grosse Mengen von schönen rothen Nadeln abgeschieden, welche bei 132° schmelzen (diesen Schmelzpunkt giebt auch Dennaro an); durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 134°. Durch Reduction mit Zinnchlorür entstand α-Amido-β-naphtol, welches bei der Oxydation reines schön gelbes β-Naphtochinon lieferte. Auch Dennaro kann bei seinen Versuchen nur β-Naphtochinon erhalten haben, wahrscheinlich aber in unreinem Zustand.

In der alkoholischen Rohlauge war noch ziemlich viel Azoderivat enthalten; dieselbe wurde mit Wasser fractionirt gefällt und die einzelnen Fällungen umkrystallisirt; aus allen erhielten wir schliesslich das bei 134° schmelzende Product, während Dennaro eine isomere bei 120° schmelzende Verbindung erhalten haben will. Der Sicherheit wegen sind diese Fractionen, einschliesslich der letzten Fällungen mit Zinnchlorür reducirt und dann oxydirt worden; aus allen wurde β-Naphtochinon erhalten.

Demnach entsteht auch unter den von Dennaro eingehaltenen Bedingungen nur das α-Benzolazo-β-naphtol und alle von diesem gemachten Angaben sind irrthümlich.

---

[1]) Gazz. chimic. 1885, 405.

II. Ueber Toluolazonaphtole und isomere Hydrazinverbindungen.

Unsere weiteren Untersuchungen beziehen sich auf die correspondirenden Toluolderivate; es erschien uns nicht überflüssig, durch besondere Versuche festzustellen, ob das geschilderte Verhalten sich auch bei den Homologen wiederfinden werde.

Untersucht und verglichen haben wir das *p*- und *o*-Toluolazo-*α*-naphtol mit dem *p*- und *o*-Toluolhydrazin des *α*-Naphtochinons; die Verbindungen sind identisch, während *p*- und *o*-Toluolazo-*β*-naphtol isomer mit den *p*- und *o*-Toluolhydraziden des *β*-Naphtochinons sind. Im Uebrigen ist das Verhalten so ziemlich das der Benzolverbindungen, doch lassen sich die alkalilöslichen *α*-Derivate sehr leicht durch Behandeln mit Barythydrat völlig alkaliunlöslich machen, eine Beobachtung, welche bei den Benzolderivaten nicht gemacht worden war.

p-Toluolazo-*α*-naphtol, $C_{10}H_6\begin{cases}OH & \alpha\\ N=N & .\ C_7H_7\ \alpha.\end{cases}$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde wie bei dem entsprechenden Benzolderivat verfahren und das Rohproduct durch Lösen in Barytwasser zu reinigen gesucht. Dieses Verfahren, welches bei der Benzolverbindung sofort gute Resultate ergeben hatte, ist hier ganz unbrauchbar.

Das *p*-Toluolazo-*α*-naphtol geht beim Erwärmen mit Barytwasser rasch in eine unlösliche Verbindung über.[1]) Man löst deshalb zur ersten Reinigung in kalter verdünnter Natronlauge, fällt mit Säure aus und reinigt durch Umkrystallisiren. Annähernd rein erhält man die Verbindung, wenn man in heissem Alkohol löst, dem etwas Alkali zugesetzt ist, mit Thierkohle kocht und die heisse Lösung mit Essigsäure ansäuert; beim Erkalten fällt der grösste Theil der Azo-

[1]) Durch mehrmaliges Behandeln mit Barythydrat wurden aus 16 g der reinen Verbindung 12 g in Natronlauge unlösliches Product erhalten. In welcher Weise das Barythydrat wirkt, können wir nicht sagen; das erhaltene unlösliche Product scheint nicht einheitlich zu sein; beim Behandeln mit alkoholischem Kali geht ein Theil wieder in die ursprüngliche Azoverbindung über und könnte man hier an eine polymere Verbindung denken; aus dem Rest konnte durch Umkrystallisiren keine einheitliche Substanz gewonnen werden. Aehnlich wie Barythydrat wirkt der Einfluss des Sonnenlichts; Lösungen der Azoverbindung in Toluol oder Alkohol scheiden im Sonnenlicht bald unlösliche Producte ab, welche sich ähnlich verhalten wie die mit Baryt dargestellten. Auch das Benzolazo-*α*-naphtol, welcher sehr gut durch Lösen in Baryt gereinigt werden kann, wird bei längerem Behandeln damit unlöslich.

verbindung in krystallinischen Krusten aus, während die Verunreinigungen in Lösung bleiben. Zur völligen Reinigung krystallisirt man aus heissem Nitrobenzol oder Anilin um; hierbei geht stets Substanz verloren, aber man kommt rasch zum Ziel.

Das *p*-Toluolazo-*α*-naphtol krystallisirt in dunkelrothen, prächtig metallglänzenden Flittern, welche bei 208° unter starkem Aufschäumen schmelzen. In Aceton, heissem Nitrobenzol, Anilin ist es leicht löslich; in Alkohol, Eisessig, Benzol schwer löslich. Kalte verdünnte Natronlauge löst es vollständig auf.

	Gefunden	Berechnet
C	77.80	77.86 pCt.
H	5.83	5.34 »
N	10.36	10.69 »

Durch Einwirkung von Brom in essigsaurer oder in Acetonlösung konnte kein Bromsubstitutionsproduct erhalten werden.

Mit Salpetersäure entstand Dinitro-*α*-naphtol (Siedepunkt 139°).

Mit Mineralsäuren bildet es Salze, welche sich in Form von bläulich grünen, schön metallisch glänzenden Blättchen, bisweilen aber auch pulverförmig abscheiden, wenn die heisse essigsaure Lösung mit den betreffenden Säuren versetzt wird. Durch Wasser werden diese Salze nur langsam zersetzt, von Alkohol oder Essigsäure dagegen rasch.

Das chlorwasserstoffsaure Salz enthielt frisch bereitet und über Kali getrocknet 12.21 pCt. HCl (berechnet für die Formel $C_{17}H_{14}N_2O$, HCl 12.23 pCt.). Beim Aufbrausen verlor es, ohne sein Aussehen zu verändern, einen Theil der Säure (nach 90 Tagen enthielt es noch 7.92 pCt. Salzsäure).

Das bromwasserstoffsaure Salz enthielt 22.70 pCt. Bromwasserstoff, während sich 23.62 pCt. berechnen, nach 90 Tagen war der Gehalt = 19.8 pCt.

Die Metallverbindungen haben wir nicht weiter untersucht; das Natrium- und Kaliumsalz ist leicht löslich; das Barytsalz bildet schöne, gelbrothe Nadeln, kann aber, da immer alkaliunlösliches Product beigemengt ist, nicht rein erhalten werden.

Am charakteristischsten sind die Aether, welche sich leicht durch Einwirkung von Jod oder Bromäthyl auf die Natriumverbindung erhalten lassen:

Der Aethyläther krystallisirt aus Alkoholbenzol in grossen, tiefrothen Krystallen; aus heissem Alkohol in rothen Nadeln; im durchfallenden Licht erscheinen die Krystalle gelb. Er schmilzt bei 126—127°.

	Gefunden	Berechnet
C	78.27	78.62 pCt.
H	6.7	6.21 »
N	10.25	9.65 »

Das Methyläther ist dem Aethyläther sehr ähnlich und schmilzt bei 103—104°.

	Gefunden	Berechnet
N	10.73	10.14 pCt.

Beide Aetherarten gaben in alkoholischer Lösung mit Salzsäure sehr unbeständige Verbindungen, welche sich als kantharidengrüne Nadeln abscheiden; nach dem Abfiltriren werden sie rasch roth.

Die Acetylverbindung ist leicht löslich; man krystallisirt am besten aus Benzin um, woraus sie in feinen, gelblichen Nadeln von 101—102° Schmelzpunkt erhalten wird.

	Gefunden	Berechnet
C	75.84	75.00 pCt.
H	6.16	5.26 »
N	9.21	9.21 »

o-Toluolazo-*α*-naphtol, $C_{10}H_6\begin{cases}OH & \alpha\\ N=NC_7H_7 & .\ \alpha.\end{cases}$

Wird am besten mit Hülfe von reinem schwefelsaurem Diazotoluol dargestellt; 21 g desselben werden in 30 g Wasser gelöst und dann in eine Lösung von 14 g *α*-Naphtol in 50 g Alkohol gegossen. Beim Stehen der Mischung scheidet sich das Azoderivat krystallinisch ab, man löst in verdünnter Natronlauge, fällt wieder aus und krystallisirt zunächst aus Benzol, dann aus 66procentigem Alkohol um.

Schön rothe, glänzende Krystallnadeln von 144—146° Schmelzpunkt, in Eisessig, Alkohol, Benzol leicht löslich, weniger löslich in Benzin. Die Lösungen sind dunkelroth und werden auf Zusatz von starken Säuren unter Bildung von Salzen blau.

	Gefunden	Berechnet.
C	77.94	77.86 pCt.
H	5.64	5.34 »
N	10.72	10.69 »

Gegen Salpetersäure verhält es sich wie das *p*-Derivat, es entsteht Dinitro-*α*-naphtol, mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entstehen dunkelblaue, metallisch glänzende Salze, welche weniger beständig zu sein scheinen wie die Salze der *p*-Verbindung

Der Aethyläther krystallisirt aus heissem Alkohol in rothen, blättrigen Krystallen, aus Benzolalkohol oder Methylalkohol in dicken, dunkleren Nadeln; er schmilzt bei 94°.

	Gefunden	Berechnet
C	78.34	78.62 pCt.
H	6.75	6.21 »
N	9.93	9.65 »

Der Methyläther bildet ferner rothbraune Nadeln, welche schönen Goldglanz zeigen, er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich und schmilzt bei 93°.

	Gefunden	Berechnet
C	78.04	78.26 pCt.
H	6.21	5.80 »
N	11.08	10.14 »

Aehnlich wie die Aether der *p*-Azoverbindungen vereinigen sie sich mit Salzsäure zu sehr unbeständigen Verbindungen.

p- und *o*-Tolylhydrazid des α-Naphtochinons.

Wie schon hervorgehoben wurde, sind diese Derivate identisch mit den beschriebenen Azoverbindungen, wovon wir uns durch Darstellung und Vergleich, namentlich der Aetherarten, überzeugt haben.

Zur Darstellung der *p*-Verbindung löst man α-Naphtochinon in viel Eisessig, kühlt und fügt etwas mehr als die berechnete Menge von salzsaurem *p*-Tolylhydrazin in Wasser gelöst hinzu. Die Bildung der Verbindung tritt rasch ein, doch ist es auch bei grosser Vorsicht niemals gelungen, Gasentwicklung zu vermeiden. Nach 24stündigem Stehen fällt man mit Wasser und reinigt in der bei der Azoverbindung beschriebenen Weise.

Das erhaltene Hydrazid sah genau so aus wie die *p*-Azoverbindung, schmolz aber etwas niedriger (205°); gegen Säuren zeigte es dasselbe Verhalten und Aethyläther und Methyläther stimmten in allen Eigenschaften vollständig mit den oben beschriebenen Aethern überein. Der Aethyläther schmolz bei 126—127° und gab 10.44 pCt. Stickstoff; der Methyläther zeigte 103° Schmelzpunkt und ergab 10.54 pCt. Stickstoff.

Viel schwieriger ist die Darstellung der *o*-Verbindung; nur bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure haben wir ein einigermaassen ausreichendes Resultat erhalten. Man verfährt so wie bei der *p*-Verbindung angegeben, setzt aber sofort etwas Salzsäure hinzu (auf 1 Theil Chinon etwa 1.5 Theile concentrirte Säure), lässt einige Stunden stehen und fügt nun der Flüssigkeit etwa $^1/_3$—$^1/_2$ Volumen derselben Säure hinzu. Hierdurch wird das salzsaure Salz abgeschieden, das nach dem Abfiltriren und Trocknen in Aether gelöst wird. Durch Einleiten von Salzsäuregas wird wieder das salzsaure Salz ausgefällt und nach dem Zersetzen desselben das Hydrazid durch Umkrystallisiren

gereinigt. Im Aussehen und Verhalten der Azoverbindung gleich, schmolz es doch etwas niedriger (139°). Der Aethyläther zeigte jedoch nicht die geringste Verschiedenheit, er schmolz bei 94° und gab 10.01 pCt. Stickstoff.

p-Toluolazo-β-naphtol, $C_{10}H_6 \begin{cases} O\ \beta \\ N_2H\,C_7H_7\ \alpha, \end{cases}$

wurde wie das entsprechende Benzolderivat dargestellt und durch Umkrystallisiren aus Eisessig und Benzol gereinigt. Granatrothe, dicke Nadeln oder tafelförmige Krystalle mit schönem, grünem Metallglanz, bei 134—135° schmelzend, in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton leicht löslich. In kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich, in der Wärme in sehr geringer Menge löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	77.68	77.86 pCt.
H	5.60	5.34 »
N	10.69	10.69 »

Mit Säuren bildet das Azoderivat sehr unbeständige Verbindungen; das salzsaure Salz scheidet sich in grünglänzenden Nadeln ab, wenn die heisse essigsaure Lösung mit viel Salzsäure versetzt wird. Beim Liegen an der Luft zersetzt sich das Salz sofort. Um die Menge von Salzsäure zu bestimmen, wurde eine abgewogene Menge Substanz in trockenen Chlorwasserstoff gebracht, die Gewichtszunahme betrug 18.54 pCt., während sich für 1 Molekül HCl 13.5 pCt. berechnen würden; beim Ueberleiten von Luft entwich sofort alle Salzsäure[1]).

Mit Brom in essigsaurer Lösung behandelt, geht es in ein Bibromid über, während aus der entsprechenden Benzolverbindung und ebenso aus dem *o*-Toluolderivat ein Monobromid erhalten wurde. Das Bibromid ist in Alkohol und Eisessig sehr wenig löslich; leicht löslich in Alkohol, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, Essigsäure fällt es aus dieser Lösung in feinen, intensiv rothen Nadeln, welche gegen 190° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$
Br	37.66	38.10 pCt.

Salpetersäure wirkt in essigsaurer Lösung energisch auf das Toluolazo-β-naphtol ein. Man erhält Dinitro-β-naphtol, dessen Schmelzpunkt bei 194° lag und der aus Alkohol in kleinen gelben Blättern krystallisirte.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 12.44 pCt., während sich 11.97 pCt. berechnen.

---

[1]) Nach den Versuchen von Liebermann nimmt das Benzolazo-β-naphtol 27.7 pCt. Salzsäure auf.

o-Toluolazo-*β*-naphtol, $C_{10}H_6\begin{cases}O\ \beta\\N_2HC_7H_7\ \alpha\end{cases}$,

der *p*-Verbindung sehr ähnlich, und auf dieselbe Weise darstellbar. Aus Eisessig oder Benzol krystallisirt es in feinen, rothen Nadeln oder Blättern, welche schönen Goldglanz zeigen; es schmilzt bei 131° und zeigt Alkali und Säuren gegenüber dasselbe Verhalten wie die *p*-Verbindung.

	Gefunden	Berechnet
C	78.22	77.86 pCt.
H	5.77	5.34 »
N	10.85	10.69 »

Mit Salpetersäure liefert es wie die *p*-Verbindung Dinitro-*β*-naphtol; mit Brom wurde dagegen kein Dibromid, sondern ein Monobromid erhalten, welches in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in rothen bei 167° schmelzenden Nadeln krystallisirte.

Gefunden: 23.63 pCt. Brom, während sich für $C_{17}H_{13}BrN_2O$ 23.46 pCt. berechnen.

Um über die Stellung des Broms klar zu werden, wurde die Spaltung mit Salpetersäure versucht, sie gelingt hier ebenso wie bei den anderen Bromderivaten nicht leicht; wir erhielten in geringer Menge einen bei 175—177° schmelzenden bromhaltigen Körper.

β-Naphtochinon-*p*- und *o*-Tolylhydrazid, $C_{10}H_6\begin{cases}O\ \alpha\\N_2HC_7H_7\ \beta\end{cases}$.

Diese Verbindungen sind dargestellt worden wie die entsprechende Benzolverbindung: durch Einwirkung einer concentrirten wässrigen Lösung von salzsaurem *p*- resp. *o*-Tolylhydrazin auf in Essigsäure vertheiltes *β*-Naphtochinon; die Ausbeuten sind weniger gut und die Reinigung ist umständlicher. Im Aussehen und Verhalten gleichen sie dem *β*-Naphtochinonphenylhydrazid und unterscheiden sich von den sehr ähnlichen isomeren Azo-*β*-verbindungen wesentlich dadurch, dass sie in verdünnter Natronlauge reichlicher löslich sind; mit Säuren bilden sie weniger leicht Salze, doch färbt sich z. B. die essigsaure Lösung auf Zusatz von viel Salzsäure blauviolett und scheidet blauviolette, an der Luft sehr rasch roth werdende Nadeln ab. Von Zinnchlorür werden sie leicht reducirt unter Bildung von *β*-Amido-*α*-naphtol. In essigsaurer Lösung gehen beide mit überschüssigem Brom in Dibromide über; mit Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. in essigsaurer Lösung vorsichtig behandelt, entsteht aus beiden Dinitro-*α*-naphtol (136° Schmp.), welches durch Ueberführen in das charakteristische sogenannte salzsaure Diimidonaphtol von Graebe und Ludwig ganz sicher als solches nachgewiesen wurde.

Das *β*-Naphtochinon-*p*-tolylhydrazid krystallisirt in feinen, glänzenden, hochrothen Nadeln, welche bei 145° schmelzen. In

Alkohol, Eisessig, Benzol ist es leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

	Gefunden	Berechnet
C	77.80	77.86 pCt.
H	5.65	5.34 »
N	11.14	10.69 »

Das Dibromid, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, bildet intensiv rothe, bei 236° schmelzende, schwerlösliche Nadeln. Bei der Analyse wurden in Folge eines Verlustes nur 35.62 pCt. Brom statt 38.10 pCt. gefunden, doch lässt die Analyse keinen Zweifel, dass ein Dibromid vorliegt.

Das β-Naphtochinon-o-tolylhydrazid krystallisirt in rothen, goldig glänzenden Blättchen, welche bei 156° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Das Dibromid, $C_{17}H_{12}Br_2N_2O$, gleicht den anderen Bromverbindungen, es schmilzt bei 254°. Die Analyse gab 37.56 pCt. Brom statt der berechneten 38.10 pCt.

Bei allen Darstellungen der β-Naphtochinonhydrazide war die Ausbeute keine gute; es musste neben der Reaction:

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\\O\end{cases} + N_2H_3C_xH_y = C_{10}H_6\begin{cases}O\\N_2HC_xH_y\end{cases} + H_2O$$

noch eine andere stattgefunden haben, worauf auch die stets beobachtete Gasentwicklung hindeutete. In der That findet sich in der essigsauren Lösung, aus welcher das Hydrazid abgeschieden, noch ein Körper, welcher seine Entstehung einer Reaction verdanken muss. Bei starkem Verdünnen dieser Lösungen mit Wasser findet Ausscheidung weisser, flockiger Nadeln statt, welche sich nach dem Abfiltriren leicht verändern und das Verhalten eines Hydrochinons zeigen.

Nach der Abscheidung des Hydrazids wurden deshalb die Flüssigkeiten mit Eisenchlorid versetzt, wodurch körnige, gelbe bis braune Niederschläge entstanden; durch schweflige Säure wurden dieselben theilweise in weisse, flockige Massen verwandelt; in essigsaurer Lösung mit Anilin behandelt entstanden kupferglänzende Nädelchen. Alles dieses deutet auf β-Dinaphtochinon hin, so dass die Reinigung in essigsaurer Lösung durch Kochen mit Salpetersäure versucht wurde; nach Zusatz von wenig Wasser schied sich ein intensiv orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus, der in der That β-Dinaphtyldichinon war. Die Analyse ergab: 76.37 pCt. Kohlenstoff und 3.51 pCt. Wasserstoff, während sich 76.43 pCt. Kohlenstoff 3.18 pCt. berechnen. Mit Anilin entstand die charakteristische von Korn untersuchte Anilinverbindung. Bei der Einwirkung primärer, aromatischer Hydrazine auf β-Naphtochinon bildet sich demnach Dinaphtyldihydrochinon in bemerkenswerther Menge. Erklärt muss dieses Auftreten wohl in der Weise werden, dass man annimmt, das

β-Naphtochinon wirke zum Theil so, wie es der Eine von uns [1]) bei anderen Chinonen beobachtet hat, nämlich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen, wobei Stickstoff entweicht und das Chinon in Hydrochinon übergeht. Das so entstandene β-Naphtohydrochinon konnte dann durch unverändertes β-Naphtochinon zu β-Dinaphtyldihydrochinon oxydirt worden sein, was angesichts des sehr leichten Ueberganges des β-Naphtochinons in Dichinon nicht unmöglich erscheint.

Anfangs dachten wir daran, dass das Dichinon direct aus dem β-Naphtochinon entstanden sein könne; ein directer Versuch hat das Gegentheil erwiesen; unter den von uns eingehaltenen Bedingungen geht jenes Hydrochinon nicht in ein Dichinon über. Auch die Möglichkeit, dass das von uns angewandte β-Naphtochinon grössere Mengen von Dichinon enthalten hat, ist ausgeschlossen; wir haben die Versuche mit ganz reinem β-Naphtochinon wiederholt und dieselben Resultate erhalten [2]).

Bei der Darstellung der α-Naphtochinonhydrazide traten ähnliche Erscheinungen auf; aus den essigsauren Laugen konnte mit Eisenchlorid ein brauner krystallinischer Körper in geringer Menge ausgefällt werden. Wahrscheinlich liegt hier ein α-Dinaphtyldichinon vor.

---

526. Th. Zincke: Untersuchungen über β-Naphtochinon. I.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit habe ich aus dem Anilid des β-Naphtochinons durch Einwirkung von salpetriger Säure einen in rothen Nadeln krystallisirenden Körper dargestellt, dessen Zusammensetzung durch $C_{16}H_{10}N_2O_3$ oder wahrscheinlicher durch $C_{32}H_{18}N_4O_6$ ausgedrückt werden muss [3]). Derselbe zeigt gegen Alkali ein bemerkenswerthes Verhalten, er geht zunächst in Lösung, dann aber scheidet sich sofort eine intensiv gelbe, sehr beständige, in Alkali unlösliche Verbindung aus. Die Beziehungen dieser letzteren zu dem Nitrosoderivat konnten nicht festgestellt werden, auch dann nicht, als Parallel-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 786.

[2]) Aus 1 Theil β-Naphtochinon und 1 Theil Tolylhydrazinchlorhydrat wurden 0.8 Theile β-Naphtochinonhydrazid in 0.3 Theilen Dichinon erhalten.

[3]) Diese Berichte XV, 286 und 1972.

versuche mit dem Toluid des β-Naphtochinons angestellt wurden[1]); aus den unter sich gut stimmenden Analysen liess sich keine dem Ausgangspunkt und den Bildungsverhältnissen ausreichend Rechnung tragende Formel herleiten. Die Versuche wurden damals nicht fortgeführt, weil weder Chinone resp. Chinonderivate in gleicher Richtung untersucht werden sollten. Bei keinem derselben sind ähnliche Umwandelungen beobachtet worden und so dürfen dieselben wohl auf die Natur des β-Naphtochinons zurückgeführt werden; es erscheint wenig wahrscheinlich, dass die Nitrosogruppe hier eine Rolle spielt.

Am nächsten liegt ein Vergleich mit dem Phenanthrenchinon; wie dieses unter dem Einfluss von Alkali unter Aufnahme von Wasser in Diphenylenglycolsäure übergeht, so konnte jenes Nitrosoderivat auch zunächst Wasser aufnehmen und eine entsprechende Säure bilden, letztere aber weitere complicirte Reactionen erleiden, welche zu dem erwähnten gelben Körper führten.

Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, ist das Studium jener Reaction wieder aufgenommen; zuvor aber sind einige einfache Derivate des β-Naphtochinons, deren Beziehungen völlig klar liegen, auf ihr Verhalten gegen Alkali geprüft, um zu sehen, ob ähnliche Umwandelungen eintreten, wie sie vom Phenanthrenchinon und Benzil bekannt sind.

Das β-Naphtochinon sowie das Nitroderivat desselben lösen sich leicht in Alkali, die eintretenden Reactionen scheinen aber complicirt zu sein und haben bis jetzt nur zu amorphen oder harzigen Producten geführt; es will aber scheinen, als ob durch Aenderungen der Versuchsbedingungen wenigstens bei dem Nitro-β-naphtochinon bessere Resultate zu erhalten sein werden.

Interessante Ergebnisse hat die Untersuchung der Halogenderivate geliefert, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Weltner begonnen und mit Hrn. C. Fröhlich fortgesetzt habe und deren wichtigste Punkte ich hier kurz mittheile, das Weitere einer ausführlichen Publikation vorbehaltend.

In das β-Naphtochinon lassen sich leicht ein resp. zwei Atome Halogen (Chlor oder Brom) einführen, beide treten in den Chinonkern ein und können die Verbindungen durch die Formeln

$$C_{10}H_5\begin{cases}O\,\alpha\\O\,\beta\\X\,\beta\end{cases} \quad \text{und} \quad C_{10}H_4\begin{cases}O_2\,\alpha\beta\\X_2\,\alpha\beta\end{cases}$$

ausgedrückt werden. Beide lösen sich, ohne dass Halogen austritt, in kalter, verdünnter Natronlauge; das Monoderivat nimmt hierbei an Stelle von Wasserstoff ein Hydroxyl auf, giebt aber nicht ein

---

[1]) Diese Berichte XV, 1970.

Derivat des β-Naphtochinons, sondern durch Umlagerung das Halogenderivat des Oxy-α-naphtochinons; das Biderivat liefert dagegen eine Säure, welche ihrem Verhalten nach eine Oxycarbonsäure zu sein scheint, so dass die Reaction unter Aufnahme von Wasser verlaufen sein muss und direct mit der Umwandelung des Phenanthrenchinons in Phenylenglycolsäure verglichen werden kann.

Monobrom-β-naphtochinon, $C_{10}H_5 \begin{cases} O\alpha \\ O\beta \\ Br\beta \end{cases}$.

Nach den Versuchen von Dr. Weltner entsteht dasselbe leicht, wenn Brom auf in Eisessig vertheiltes β-Naphtochinon einwirkt; nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet es sich in intensiv rothen, feinen, verfilzten Nadeln aus. Dieselben sind indessen selten rein, sie sind meistens von kleinen, compacten, farblosen Krystallen durchsetzt, deren Anwesenheit leicht eine vollständige Zersetzung des Rohproductes, sowohl beim Trocknen als auch beim Umkrystallisiren, herbeiführen kann. Durch vorsichtiges Digeriren mit Eisessig müssen dieselben entfernt werden, dann krystallisirt man aus Benzol und zuletzt aus Eisessig um.

Das Brom-β-naphtochinon bildet rothe bis bräunlichrothe Nadeln oder compacte, prismatische Krystalle, in Alkohol, Benzol oder Eisessig ist es in der Wärme ziemlich löslich, beim Erkalten der Lösungen scheidet sich der grösste Theil aus; es schmilzt bei 177—178° und sublimirt unzersetzt.

In kohlensaurem Alkali ist es unlöslich, in verdünnter Kali- oder Natronlauge löst es sich langsam mit intensiv braunrother Farbe; auf Zusatz von Säure fällt ein krystallinischer, gelber Körper aus. Derselbe ist nichts anderes als Bromoxy-α-naphtochinon, identisch mit dem von Merz und von Baltzer dargestellten Körper[1]). Aus Alkohol oder aus Essigsäure krystallisirt er in gelben, bei 196° schmelzenden Nadeln. Natriumamalgam führt denselben in das gewöhnliche Oxynaphtochinon über, welches durch Schmelzpunkt und Darstellung der Anilinverbindung identificirt wurde. Die Ueberführung in das Oxyderivat zeigt, dass das Brom-β-naphtochinon das Brom in der zweiten β-Stellung enthält.

Ammoniak und Anilin wirken ebenfalls leicht auf das Brom-β-naphtochinon ein; die nachstehenden, in Alkali löslichen Ver-

[1]) Dieses Bromoxy-α-naphtochinon entsteht auch in kleinen Mengen direct beim Bromiren des β-Naphtochinons; es ist in der Essigsäurelösung enthalten und kann durch Aether ausgezogen werden.

bindungen entsprechen in ihrer Constitution jedenfalls dem β-Naphtochinonanilid und müssen durch die Formeln

$$C_{10}H_4\begin{cases}O\alpha\\OH\beta\\Br\beta\\NH\alpha\end{cases} \quad \text{und} \quad C_{10}H_4\begin{cases}O\alpha\\O\beta\\Br\beta\\N.C_6H_5\end{cases}$$

ausgedrückt werden; sie sind vorläufig nicht mehr untersucht worden.

Bibrom-β-naphtochinon, $C_{10}H_4\begin{cases}O_2\alpha\beta\\Br_2\alpha\beta\end{cases}$.

Direct aus dem Chinon haben Weltner und ich diese Verbindung nicht erhalten können; bei Anwendung von überschüssigem Brom entstehen die schon erwähnten, weissen Krystalle in grösserer Menge; dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 98—100° und scheinen ein Additionsproduct zu sein. Löst man aber das Monobromchinon in heisser Essigsäure, setzt viel Brom hinzu und lässt erkalten, so scheiden sich *compacte* Krystallnadeln ab, welche unreines Bibromchinon sind. Durch Umkrystallisiren aus heisser Essigsäure lässt sich dasselbe reinigen. Die Ausbeute ist keine grosse und häufig missglückt die Darstellung.

Viel leichter lässt sich das Bibrom-β-naphtochinon durch Einwirkung von Brom auf α-Amido-β-naphtol erhalten; man muss das letztere aber in freiem Zustande oder als schwefelsaures Salz anwenden und das Brom muss absolut frei von Chlor sein, sonst erhält man gleichzeitig Dichlor-β-naphtochinon[1]).

---

[1]) Die bezüglichen Versuche sind von Fröhlich ausgeführt worden; bei Anwendung von salzsaurem Amido-β-naphtol und gewöhnlichem Brom erhielten wir ein ganz einheitliches, constant schmelzendes, ohne Veränderung sublimirbares Product (184—185°). Die Analysen ergaben aber stets zu wenig Brom und zu viel Kohlenstoff; dasselbe war der Fall bei dem entsprechenden Hydrochinon, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liess, und auch das durch Oxydation zurückgewonnene Chinon enthielt zu wenig Brom. Eine Untersuchung des bei der Analyse erhaltenen Bromsilbers ergab beträchtlichen Chlorgehalt, (auf 33 pCt. Brom etwa 10 pCt. Chlor), welcher zunächst auf die Anwendung des salzsauren Salzes zurückgeführt wurde. Versuche mit reinem Amidonaphtol und dem schwefelsauren Salz ergaben aber kein günstigeres Resultat, der Gehalt eines bei 180—181° schmelzenden, ganz einheitlichen Productes an Chlor war noch 6.7 pCt. Jetzt wurde das Brom untersucht, es fand sich ein kleiner Gehalt von Chlor vor, welchen wir dadurch unschädlich zu machen suchten, dass wir das Brom bei Gegenwart von viel Bromwasserstoff oder Bromkalium einwirken liessen, aber auch so ist es nur einmal gelungen, ein chlorfreies Product zu erzielen, die meisten Präparate enthielten noch bis 4.9 pCt. Chlor; der Schmelzpunkt schwankte zwischen 175 und 179°. Das Chlor wirkt danach auch bei Gegenwart

Das Bibrom-β-naphtochinon krystallisirt aus heisser Essigsäure oder heissem Benzol in dicken, scheinbar rhombischen, rothen Blättern oder Täfelchen, in Alkohol und Aether ist es schwer löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 172—174° gefunden, liegt aber wahrscheinlich etwas höher. Mit Ammoniak und Anilin liefert es dieselben Producte wie das Monobromchinon, woraus sich ohne weiteres seine Constitution ergiebt; in Alkali löst es sich farblos auf und Salzsäure fällt eine in feinen, weissen Nadeln krystallisirende Substanz, deren Untersuchung vorläufig unterbleiben musste, da aus den angegebenen Gründen das Bibromchinon nicht so ganz leicht zu erhalten ist und zum Studium des allgemeinen Verhaltens dieser Derivate besser durch das Dichlor-β-chinon ersetzt wird.

Chlorderivate des β-Naphtochinons.

Wie die in Gemeinschaft mit C. Fröhlich ausgeführten Versuche zeigen, ist das Mono- und Dichlorderivat sehr leicht zugänglich. Ersteres wird aus dem β-Naphtochinon, letzteres aus α-Amido-β-naphtol dargestellt.

Monochlor-β-naphtochinon, $C_{10}H_5 \left\{ \begin{matrix} O\,\alpha \\ O\,\beta \\ Cl\,\beta \end{matrix} \right.$.

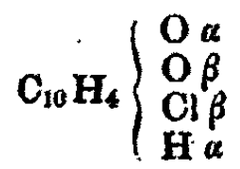
Als beste Darstellungsweise hat sich uns die folgende bewährt: Das β-Chinon wird in etwa der 10fachen Menge Eisessig gut vertheilt, ein rascher Strom von trockenem Chlor eingeleitet und mit dem Einleiten aufgehört, sobald sich aus der entstandenen, nur wenig gefärbten Lösung ein unlöslicher Körper abzuscheiden beginnt. Man verdünnt dann mit dem mehrfachen Volum Wasser und lässt stehen. Das Monochlorchinon scheidet sich in schön rothen, feinen Nadeln aus, gemengt mit beträchtlichen Mengen einer weissen, krystallinischen Verbindung. Dieselbe kann annähernd rein erhalten werden, wenn man mit weniger Wasser verdünnt und bald abfiltrirt. Dieselbe scheint ein Additionsproduct zu sein; lufttrocken ist sie beständig,

---

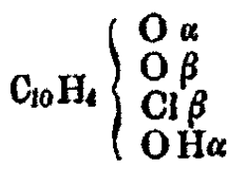
grosser Mengen von Brom energisch auf das α-Amido-β-naphtol ein und es kann nur schwer durch Bromwasserstoff oder Bromkalium gebunden werden. Die entstehenden Producte sind isomorphe Mischungen von Bibrom- mit Bichlor-β-naphtochinon. Anfangs dachten wir wohl, dass es möglich sein würde, ein einheitliches Bromchlor-β-naphtochinon zu erhalten, alle Beobachtungen sprechen aber gegen das Vorhandensein dieser Verbindung.

Auch das isomere β-Amido-α-naphtol verhält sich in ganz derselben Weise, was insofern bemerkenswerth ist, als es bei der Oxydation kein β-Naphtochinon zu liefern pflegt.

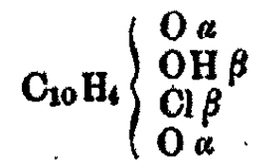
über Schwefelsäure wird sie unter Abgabe von Chlorwasserstoff braun; sie kann leicht in das Chlor-β-chinon übergeführt werden; beim Erwärmen mit Wasser geht sie zunächst in Lösung, dann aber scheiden sich sofort die rothen Nadeln desselben aus, während das Wasser freie Salzsäure enthält; in ähnlicher Weise verhält sie sich gegen Essigsäure. Die Behandlung des mit Wasser ausgefallenen Gemenges ergiebt sich danach von selbst. Zur weiteren Reinigung eignet sich am besten Chloroform. Das Monochlor-β-naphtochinon krystallisirt aus heissem Alkohol, Eisessig, Benzol oder Chloroform in rothen Nadeln, welche bei 172° schmelzen, vorher aber schon ein deutliches Erweichen und Dunkelwerden zeigen. In kohlensaurem Natron unlöslich, löst es sich langsam mit rothbrauner Farbe in verdünntem Alkali, die Lösung enthielt das gewöhnliche Chloroxy-α-naphtochinon, die Bildung desselben muss in zwei Reactionsphasen erfolgen. Das Zwischenproduct: Chloroxy-β-naphtochinon ist unbeständig und geht in das isomere α-Derivat über:



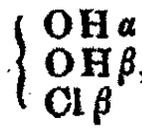
Chlor-β-chinon.



Chloroxy-β-chinon, unbeständig.



Chloroxy-α-chinon.

Monochlor-β-naphtohydrochinon,  , lässt sich leicht durch Reduction der vorigen Verbindung mit schwefeliger Säure in essigsaurer Lösung erhalten; noch leichter gelingt die Darstellung mit der erwähnten weissen Verbindung, man löst dieselbe in heisser, wässeriger, schwefeliger Säure auf. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wird die Verbindung gereinigt. Farblose, lange Nadeln, welche bei 116—117° schmelzen.

Ammoniak- und Anilinderivat des Chlor-β-naphtochinons.

Mit Ammoniak und Anilin reagirt das Chlor-β-naphtochinon sehr leicht und genau in derselben Weise wie das β-Naphtochinon selbst, d. h. es entsteht kein Derivat des β-Chinons, welches nicht beständig zu sein scheint, sondern ein solches des α-Naphtochinons, hier des Chloroxy-α-naphtochinons. Die betreffenden Derivate werden daher am besten durch die Bezeichnung: Chloroxy-α-naphtochinon-imid, resp. -anilid ausgedrückt, wie man auch an Stelle von β-Naphtochinon-anilid eigentlich Oxy-α-naphtochinonanilid sagen müsste.

Das Imid, $C_{10}H_4\begin{cases}O\,\alpha\\OH\,\beta\\Cl\,\beta\\NH\,\alpha\end{cases}$ entsteht, wenn die heisse alkoholische Lösung des gechlorten Chinons mit alkoholischem Ammoniak versetzt wird. Noch leichter entsteht es aus dem vorhin beschriebenen weissen Produkt. Dunkele, metallglänzende Blättchen bei etwa 260° schmelzend, in Alkohol und Eisessig schwer löslich, in verdünnter Natronlauge mit dunkelvioletter Farbe löslich und durch Säuren als rothes krystallinisches Pulver fällbar. Andauerndes Kochen mit Salzsäure zerlegt die Verbindung und lässt Chloroxynaphtochinon entstehen.

Das Anilid, $C_{10}H_4\begin{cases}O\,\alpha\\OH\,\beta\\Cl\,\beta\\N\,.\,C_6H_5\,\alpha\end{cases}$, in ähnlicher Weise dargestellt, bildet dunkele, metallglänzende Blätter, oder, wenn es sich langsam ausscheidet, compactere Krystalle; es ist leichter löslich wie das Imid, verhält sich aber sonst ganz ebenso. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°.

Dichlor-β-naphtochinon, $C_{10}H_4\begin{cases}O_2\,\alpha\,\beta\\Cl_2\,\alpha\,\beta\end{cases}$.

Wir haben diese Verbindung einige Mal an Stelle des Monochlorderivats direct aus β-Naphtochinon erhalten, leichter stellt man sie aus dem α-Amido-β-naptol dar [1]). Dasselbe wird in Eisessig vertheilt, Chlor eingeleitet, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist, filtrirt und mit viel Wasser verdünnt. Die Dichlorverbindung scheidet sich dann als hellrothes krystallinisches Pulver aus, durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wird sie gereinigt.

Das Dichlor-β-naphtochinon krystallisirt aus heisser Essigsäure aus Benzol in schön rothen Blättchen, welche sich häufig zu langen flachen Nadeln aneinander reihen oder auch in dickeren rhombischen oder monoklinen Täfelchen von bräunlich rother Farbe. In Alkohol ist es schwer löslich, in Chloroform ziemlich leicht löslich. Es schmilzt bei 184° und sublimirt unzersetzt.

Mit Ammoniak und Anilin reagirt es in alkoholischer Lösung leicht, es entsteht das vorhin beschriebene Imid resp. Anilid und ergiebt sich so ohne Weiteres die Constitution des Dichlor-β-naphtochinons; die beiden Chloratome sind im Chinonkern enthalten.

Mit Alkali giebt es keine Spur von Chloroxynaphtochinon; es löst sich völlig farblos in kalter, verdünnter Natronlauge, beim

[1]) Wir behalten uns Versuche mit anderen o-Amidophenolen in derselben Richtung vor.

Erhitzen trübt sich die Lösung und scheidet einen flockigen, grauweissen Niederschlag ab.

Dichlor-β-naphtohydrochinon, $C_{10}H_4\begin{cases}(OH)_2 & \alpha\beta\\ Cl_2 & \alpha\beta.\end{cases}$

Die Reduction gelingt am besten, wenn das gechlorte Chinon in Eisessig gelöst, in überschüssige, schwach erwärmte, wässrige, schweflige Säure eingetragen und dann bis zur Farblosigkeit gekocht wird. Feine, weisse Nadeln von 125° Schmelzpunkt, in Alkohol, Aether, Eisessig leicht löslich.

Neben dem Hydrochinon entsteht bei der Reduction eine gelbliche, sehr schwer lösliche Verbindung, welche bei 220° schmilzt. Dieselbe ist vielleicht ein Dichinonderivat.

Verhalten des Dichlor-β-naphtochinons gegen Alkali.

Wie wir bereits hervorgehoben, löst sich das zweifach gechlorte β-Naphtochinon in kalter, verdünnter Natronlauge völlig farblos auf; in der Kälte bleibt die Lösung klar, beim Erwärmen trübt sie sich und scheidet einen grauen, flockigen Niederschlag aus.

Die kalte alkalische Lösung enthält eine gut charakterisirte Säure, deren Natur wir bis zu einem gewissen Grade haben feststellen können; in warmer, alkalischer Lösung zersetzt sich dieselbe, daher die Trübung beim Erhitzen.

Zur Darstellung dieser Säure übergiesst man das Dichlor-β-naphtochinon mit verdünnter, kalter Natronlauge, lässt unter häufigem Schütteln bis zur Lösung stehen und säuert schwach mit Salzsäure an; etwa entstandene Nebenproducte scheiden sich aus und können abfiltrirt werden. Auf Zusatz von viel Salzsäure fällt dann ein Theil der Säure als rasch erstarrendes Oel oder auch in Krystallnadeln aus, während der Rest in Lösung bleibt und durch Aether extrahirt werden muss. Um die Säure zu reinigen, löst man sie in kalter Sodalösung und setzt viel Salzsäure zu oder krystallisirt aus heisser, verdünnter Salzsäure um.

Die Säure bildet feine, weisse Krystallnadeln, welche bei 98—100° schmelzen; in Alkohol und Essigsäure ist sie leicht löslich, in Wasser schwerer löslich. Beim Erhitzen der Lösungen tritt Zersetzung der Säure ein, bei Gegenwart von viel Salzsäure kann sie ohne Veränderung aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche nur auf eine wasserhaltige Verbindung gut stimmten, am besten auf die Formel: $C_{10}H_6Cl_2O_2 + H_2O$; ein directer Versuch lieferte auch den Beweis von dem Vorhandensein des Krystallwassers, doch konnten genaue Bestimmungen wegen der Zersetzlichkeit der Säure nicht ausgeführt werden. Etwaige

Zweifel an der Richtigkeit der Formel $C_{10}H_6Cl_2O_3$ werden aber durch die Untersuchung des leicht darzustellenden Methyläthers beseitigt, derselbe erwies sich zusammengesetzt nach der Formel:

$$C_{10}H_5Cl_2O_2OCH_3.$$

Der Methyläther entsteht, wenn die Säure in Methylalkohol gelöst und dann Salzsäure eingeleitet wird. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt man ihn rein. Er bildet dicke, farblose Blättchen, welche bei 137—138° schmelzen; in Alkohol, Aether, Benzol ist er leicht löslich. Die ätherische Lösung liefert bei langsamem Verdunsten sehr gut ausgebildete, glänzende Krystalle (sechsseitige Tafeln), anscheinend dem monoklinen System angehörend.

Die Einwirkung von Alkali auf das Dichlor-β-naphtochinon kann demnach durch die Gleichung:

$$C_{10}H_4Cl_2O_2 + H_2O = C_{10}H_6ClO_3$$

ausgedrückt werden.

Die Aufnahme von Wasser findet jedenfalls unter Bildung einer Carboxylgruppe statt; die leichte Aetherificirung, sowie die Abspaltung von Kohlensäure beim Behandeln mit Barytwasser oder Alkali können hierüber kaum Zweifel lassen. Man kann daher unter anderen an folgende Formeln für die Säure denken:

$$C_6H_4\begin{cases}CO-COOH\\CCl-CClH\end{cases} \qquad C_6H_4\begin{cases}COH\\CCl.CCl-COOH\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}C(OH)-COOH\\CCl-CCl.\end{cases}$$

Uns will vorläufig die letztere als die wahrscheinlichste erscheinen; die Einwirkung des Alkalis würde dann genau so verlaufen wie beim Phenanthrenchinon. Die Säure verhält sich in der That wie eine Oxysäure; der Methyläther derselben giebt mit Acetylchlorid ein in farblosen, bei 75—76° schmelzendes Acetylderivat, welches der Formel: $C_6H_4\begin{cases}C(OC_2H_3O)COOCH_3\\C_2Cl_2\end{cases}$ entspricht.

Die Säure unterliegt leicht verschiedenen Umwandlungen, deren Studium hoffentlich erkennen lassen wird, ob unsere Auffassung bezüglich der Constitution die richtige ist. Für jetzt heben wir nur Folgendes hervor: Mit Wasser erhitzt tritt rasch Zersetzung ein, die anfangs klare Lösung trübt sich und neben anderen Producten entsteht ein öliger, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiger, gelber Körper von intensivem, eigenthümlichem Geruch. Beim Erwärmen der Säure mit Barytwasser entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure ein indifferenter, weisser Körper. In essigsaurer Lösung mit concentrirter

Schwefelsäure erhitzt, tritt, wenn die Temperatur nicht über 120° steigt, nur Chlorwasserstoff aus und man erhält eine gelbrothe, krystallinische Verbindung, welche sich aus Essigsäure umkrystallisiren lässt; sie schmilzt bei 224—226°, löst sich ohne Veränderung in Alkali und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäuren nicht, aber durch Essigsäure gefällt.

Das Verhalten der Säure gegen Alkali erinnert einigermaassen an das der Nitroverbindung des β-Anilids.

527. Ad. Claus und F. Collischonn: Zur Kenntniss des Chinolins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 14. August.)

Im Anschluss an die frühere kurze Mittheilung des Einen von uns (Diese Berichte XVIII, 1305) haben wir die Additionsproducte, welche die Propylhalogenverbindungen des Chinolins mit den Halogenen zu bilden vermögen, eingehender studirt.

Propylbromidchinolin bildet sich leicht, wenn molekulare Mengen der beiden Componenten für sich, oder besser mit etwa 10-procentigem Alkohol, im geschlossenen Gefässe 5—6 Stunden auf 90—100° C. erhitzt werden; jedoch ist dazu zu bemerken, dass Theerchinolin, auch wenn dasselbe vollkommen farblos ist, sich nicht zur Gewinnung dieses Präparates eignet, insofern bei seiner Anwendung stets sehr beträchtliche Mengen violettrother Farbstoffe gebildet werden, von denen sich das übrigens nur in schlechter Ausbeute entstandene Additionsproduct nur sehr umständlich und mit grossem Verluste befreien lässt, während synthetisches Chinolin namentlich bei Zusatz von Alkohol nur sehr untergeordnete Mengen von rothen Farbstoffen entstehen lässt und leicht 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem Additionsproduct liefert. Die Verbindung ist in Wasser und Weingeist äusserst leicht löslich und krystallisirt aus den sehr concentrirten Lösungen in grossen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, deren meist mehrere über einander geschoben sind; diese Krystalle enthalten 2 Moleküle Krystallwasser, die jedoch nicht, ohne dass gleichzeitig eine Zersetzung des Bromids eintritt, durch Erhitzen vollständig entfernt werden können.

Zwei Brombestimmungen der kurze Zeit über Schwefelsäure getrockneten Krystalle liessen finden: Brom = 27.81 und 27.96 pCt.,

während die Formel $C_9H_7N . C_3H_7Br + 2H_2O$ verlangt: Brom = 27.77 pCt.

Beim Erhitzen derselben Krystalle auf 100° C. bis zum constanten Gewicht verloren dieselben an Gewicht 6.86 und 6.97 pCt., während 1 Molekül Krystallwasser 6.66 pCt. Verlust entsprechen. Beim Erhitzen auf 135—140° C. trat eine weitere Gewichtsabnahme, entsprechend ½—1 Molekül Wasser, ein, zugleich aber entwickelte sich deutlich wahrnehmbar der Geruch nach Chinolin; der Schmelzpunkt der wasserhaltigen Krystalle liegt bei 66° C. (uncorr.). Die wasserfreie Verbindung erhält man bei der Darstellung aus dem absoluten Alkohol krystallisirt; sie schmilzt bei 148° C. (uncorr.) und ist ungemein hygroskopisch. In Aether ganz unlöslich, löst sie sich leicht in Chloroform, und aus der heiss gesättigten Lösung dieses Lösungsmittels schiessen beim Erkalten prachtvolle, grosse, vierseitige Prismen an, die eine Verbindung des Propylbromidchinolins mit Chloroform, in welcher das letztere offenbar die Rolle des Krystallwassers spielt, repräsentiren. Diese Krystalle verwittern an der Luft schnell, indem sie ihre Durchsichtigkeit verlieren und Chloroform abgeben; sie fangen bei 65° C. an zu erweichen, schmelzen aber erst unter fortwährendem Chloroformverluste bei 128—129° C. vollständig. Sie enthalten 1 Molekül Chloroform, welches durch Erhitzen auf 100° C. vollkommen ausgetrieben werden kann. Während sich für die Formel $C_9H_7N . C_3H_7Br + CHCl_3$ ein Gehalt von 32.2 pCt. berechnet, wurde bei der Bestimmung ein Gewichtsverlust von 31.8 pCt. gefunden. Die hierbei in Form eines weissen Pulvers erhaltene wasser- und chloroformfreie Verbindung ergab bei den Brombestimmungen 31.64 und 31.68 pCt. Brom, während die Formel $C_9H_7N . C_3H_7Br$ 31.74 pCt. Brom verlangt.

Propyljodidchinolin.. Auch dieses Additionsproduct entsteht direct leicht durch Vereinigung der beiden Componenten. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es wasserfrei in kleinen, gelben Kryställchen, die bei 145° C. (uncorr.) schmelzen. Auch aus Wasser krystallisirt es ohne Krystallwasser und zwar in prachtvollen, grossen, bernsteingelben, rautenförmigen Tafeln, deren Schmelzpunkt — wahrscheinlich in Folge von etwas eingeschlossener Mutterlauge — bei 137—138° C. regelmässig gefunden wurde. Beide Formen sind nicht hygroskopisch, färben sich aber unter dem Einflusse des Lichtes und der Luft, besonders schnell in nicht ganz trockenem Zustande, röthlich, indem eine Zersetzung mit Jodabscheidung erfolgt. Auch diese Verbindung ist in Chloroform löslich und krystallisirt daraus in grossen, gelben, vierseitigen Prismen, die 1 Molekül Krystallchloroform enthalten und sehr leicht verwittern. Sie schmelzen beim langsamen Erhitzen unter Ausgabe von Chloroform partiell bei 92° C., jedoch völliges Schmelzen tritt erst bei 142° C. ein. Beim Erhitzen auf

100° C. bis zum constanten Gewichte erlitten sie einen Verlust von 28.10 pCt., während der Formel $C_9H_7N . C_3H_7J + CHCl_3$ 28.42 pCt. Chloroform entsprechen. Die von Chloroform befreite Substanz liess bei der Analyse finden:

Jod = 42.39 und 42.60 pCt.; berechnet für $C_9H_7N . C_3H_7J$ 42.47 pCt.

Propylchloridchinolin kann nicht gut durch directe Vereinigung der Componenten erhalten werden und wurde durch Umsetzung der entsprechenden Bromverbindung mit Chlorsilber dargestellt. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt erst aus der syrupdicken Lösung in grossen, farblosen, aus flachen Säulen oder Tafeln gebildeten Krystallaggregaten. Diese schmelzen gegen 95° C. im Krystallwasser und geben das letztere erst beim Erhitzen auf 130° bis 135° C. vollständig unter schwacher Bräunung ab. Gefunden wurde ein Verlust von 8.88 pCt., während 1 Molekül Wasser für die Formel $C_9H_7N . C_3H_7Cl + H_2O$ 8.6 pCt. Wasser verlangt. Durch 24stündiges Erhitzen auf 100° C. konnte nur ein Gewichtsverlust von 4.41 pCt. Wasser (also $\frac{1}{2}$ Molekül) erzielt werden. Das entwässerte Salz schmilzt bei 135° C. (uncorr.), ist äusserst hygroskopisch und krystallisirt aus Chloroform, wenn die Gegenwart von Wasser ausgeschlossen ist, in grossen, farblosen, vierseitigen Prismen, die bei 79° C. schmelzen und 1 Molekül Krystallchloroform enthalten. Sie geben dieses vollständig erst beim Erhitzen auf 110—115° ab.

Gefunden wurden 36.2 pCt. Gewichtsverlust; für die Formel $C_9H_7N . C_3H_7Cl + CHCl_3$ berechnen sich 36.5 pCt. Chloroform.

Nach tagelangem Erhitzen auf 100° C. hatten dieselben Krystalle nur 30.5 pCt. Chloroform abgegeben.

Zur Darstellung der Additionsproducte der oben beschriebenen 3 Propylchinolinverbindungen mit Halogenen eignet sich am besten die Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel. In der Regel ist der Verlauf der Reaction der, dass, sobald die zur Bildung des Additionsproductes nöthige Menge Halogen zugesetzt ist, sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennt. Davon ist die obere Schicht wesentlich Chloroform, in dem nur sehr wenig des schwer löslichen Additionsproductes enthalten ist, während die untere Schicht, die eine fast syrupdicke Consistenz hat, das gebildete Product, mit wenig Chloroform zerflossen, repräsentirt; durch Verdunsten des Chloroforms werden die Verbindungen meist in schönen Krystallen erhalten. Sie sind in Wasser nicht, in Aether und Alkohol (ausgenommen die mit Jod) ebenso wie in Chloroform nur wenig löslich; aber sie nehmen von letzterem gern auf, damit zu syrupösen Massen zerfliessend. Wie gegen Chloroform verhalten sie sich im Allgemeinen auch gegen Schwefelkohlenstoff und Benzol. Einige sind in heisser Salzsäure löslich.

Propylbromidchinolindibromid, $C_9H_7N . C_3H_7Br . Br_2$, bildet prachtvolle, glänzende, granatrothe Krystalle des triklinen Systems, die bei 93° (uncorr.) schmelzen. Kann auch durch Eintragen von Brom in die wässerige oder alkoholische Lösung von Brompropylchinolin erhalten werden. Namentlich die alkoholische Lösung eignet sich zur Darstellung grösserer Mengen, insofern die Verbindung sofort in Form von orangerothen Blättchen ausfällt, welche nach dem Auswaschen mit Aether-Alkohol direcht rein sind. Die Brombestimmungen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Br	58.25	58.20	57.98 pCt.

Mit Platinchlorid bildet das Additionsproduct kein Doppelsalz, sondern unter Abscheidung des addirten Broms entsteht das einfache Platindoppelsalz. (Vergl. Ostermayer, Diese Berichte XVIII, 600).

Propylbromidchinolindijodid, $C_9H_7N . C_3H_7Br . J_2$. Man erhält diese Verbindung am besten, wenn man eine alkoholische Lösung von Propylbromidchinolin mit der ätherischen Lösung von 1 Molekül Jod in solcher Verdünnung versetzt, dass nicht direct beim Zusammengiessen eine Ausscheidung erfolgt. Beim Verdunsten des Aethers, das man durch Aufblasen eines Luftstromes befördert, fällt dann die Verbindung in braunen, metallglänzenden Nädelchen aus. Dieselben schmelzen bei 60° C. (uncorr.). Die Analysen ergaben einen Silberniederschlag, der, als Gemenge von $AgBr + 2AgJ$ berechnet, 66.03 pCt. Halogen ergab, während die obige Formel 66.04 pCt. Halogen verlangt.

Propylbromidchinolindichlorid wird durch Einleiten von trockenem Chlorgas in die Chloroformlösung des Bromids und Eindunsten der syrupförmigen Schicht in kleinen, schwefelgelben Krystallblättchen erhalten, die gegen 60° C. schmelzen. Die Verbindung ist viel weniger beständig, als das entsprechende Dibrom- und Dijodadditionsproduct, sie verliert sehr leicht Halogen.

Bei den Analysen wurden Halogensilbermengen erhalten, die, auf $AgBr + 2AgCl$ berechnet, 45.60 und 45.62 pCt. Halogen ergaben, während von der oben gegebenen Formel 46.55 pCt. $Br + Cl_2$ verlangt werden.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass bei der Addition der Chloratome wenigstens theilweise eine Umlagerung stattgefunden hat, und die Verbindung *nicht* der Formel

$C_9H_7N . C_3H_7Br . Cl_2$, sondern $C_9H_7N . C_3H_7Cl . BrCl$

entspricht. Jedenfalls erhält man unter Umständen, z. B. beim Erwärmen mit Alkohol, neben Propylbromidchinolinbibromid Propylchloridchinolin.

Propylbromidchinolintetrajodid, $C_9H_7N . C_3H_7Br . J_4$, entsteht durch directe Einwirkung von etwas mehr als 2 Molekülen Jod

auf 1 Molekül des Bromids. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms bleibende Krystallmasse wird mit Schwefelkohlenstoff und Aether ausgewaschen, bis kein freies Jod mehr zugegen. Feine Krystallnädelchen von fast schwarzer Farbe mit grünem Reflex. Schmelzpunkt 49° C. (uncorr.)

	Berechnet für $Cl + 4J$	Gefunden
Halogen	77.16	77.24 pCt.

Propyljodidchinolindibromid, $C_9H_7N . C_3H_7J . Br_2$. Wohlausgebildete, orangerothe, tafelförmige Krystalle (triklin), welche bei 77° C. (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet für $J + 2Br$	Gefunden
Halogen	62.52	62.33 pCt.

Propyljodidchinolindijodid, $C_9H_7N . C_3H_7J . J_2$. Glänzende, sehr dünne Prismen und Flittern von dunkelbronzebrauner Farbe; eins der beständigsten Halogenadditionsproducte. Schmelzpunkt 62° C. (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden
J	68.89	68.97 pCt.

Propyljodidchinolindichlorid, $C_9H_7N . C_3H_7J . Cl_2$, entsteht, wenn man in die Chloroformlösung des Jodids nur solange Chlor einleitet, bis eben ein Niederschlag entsteht, der sich beim kräftigen Schütteln nicht mehr löst. — Nach dem Filtriren und Eindunsten der Lösung erhält man glänzende, schwefelgelbe Krystallnadeln, die ziemlich beständig sind und bei 87° C. (uncorr.) schmelzen.

	Ber. für $J + 2Cl$	Gefunden
Halogen	53.24	53.07 pCt.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit welcher das Propyljodidchinolin, im Gegensatz zu dem entsprechenden Chlorid und Bromid, 4 Atome Halogen addirt: Allerdings ist das

Propyljodidchinolintetrabromid, $C_9H_7N . C_3H_7J . Br_4$, eine der unbeständigsten dieser Verbindungen, die nur so erhalten werden kann, dass man sie aus der Lösung von 1 Mol. des Jodids und 2 Mol. Brom in wenig Chloroform mit Aether ausscheidet. — Sie bildet ein orangerothes Pulver, das an der Luft fortwährend Brom verliert, daher bei den Analysen keine stimmenden Resultate ergab und auch keinen constanten Schmelzpunkt (48—58° C.) zeigte.

Propyljodidchinolintetrajodid, $C_9H_7N . C_3H_7J . J_4$, ist dagegen eine recht beständige Verbindung, welche in prächtigen, kleinen, zu Aggregaten vielfach durch einander gewachsenen Täfelchen, an Farbe und Glanz dem Jod sehr ähnlich, krystallisirt. — Es schmilzt bei 50° C. (uncorr.).

	Berechnet	Gefunden
J	78.68	78.35 pCt.

Propyljodidchinolintetrachlorid, $C_9H_7N . C_3H_7J . Cl_4$, scheidet sich bei fortgesetztem Einleiten von Chlorgas in die Chloroformlösung des Jodids in Form von schwefelgelben, verfilzten, feinen Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 144—145° C. (auffallend hoch!) liegt: dieselbe Verbindung bildet sich auch aus dem Chinolinchloridchinolin durch Behandeln mit einer salzsauren Lösung von Jodtrichlorid, so dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass diesem Additionsproduct nicht die oben gegebene, sondern die Formel $C_9H_7N . C_3H_7Cl . JCl_3$ zukommt, dass es also Propylchloridchinolinjodtrichlorid ist. Mit dieser Auffassung würde der hohe Schmelzpunkt einfach erklärt sein, und mit ihr stimmt auch die Thatsache überein, dass durch anhaltendes Kochen mit Wasser die Verbindung in Propylchloridchinolin schliesslich übergeführt wird. — Ueberhaupt scheint in den Verbindungen, welche aus den Alkylhalogen-Chinolinen durch Addition anderer Halogene entstehen, leicht Austausch der Halogenatome stattfinden zu können: wie man z. B. aus dem Propylbromidchinolin durch Einwirkung von salzsaurer Jodtrichloridlösung ebenfalls mit Leichtigkeit die oben beschriebene, bromfreie Verbindung mit 1 Atom Jod und 4 Atomen Chlor erhält.

An der Luft verliert die Verbindung leicht Halogen und daraus erklärt sich der bei den Analysen etwas zu niedrig ausgefallene Befund:

	Ber. für $J + Cl_4$	Gefunden	
Halogen	60.82	59.53	59.26 pCt.

Propylchloridchinolindibromid, $C_9H_7N . C_3H_7Cl . Br_2$, bildet eine orangerothe, strahlig krystallinische Masse: Schmelzpunkt 84 bis 85° C. (uncorr.).

	Ber. für $Cl + Br_2$	Gefunden	
Halogen	53.18	52.40	52.21 pCt.

Propylchloridchinolindijodid, $C_9H_7N . C_3H_7Cl . J_2$, erstarrt beim Verdunsten des Chloroforms zu einer strahlig krystallinischen Masse, die zur Entfernung von anhängendem Jod mit Alkohol zerrieben werden muss. So dargestellt, bildet die Verbindung glänzende, braune Krystallfragmente, deren Schmelzpunkt 61—62° C. ist.

	Ber. für $Cl + J_2$	Gefunden
Halogen	62.73	62.60 pCt.

Propylchloridchinolindichlorid ist eine äusserst unbeständige Verbindung von gelber Farbe, die zu isoliren uns nicht gelungen ist, da sie von dem aufgenommenen Chloroform nicht zu befreien ist, ohne dass zugleich der grösste Theil des addirten Chlors entweicht.

Auch ein **Propylchloridchinolintetrajodid**, das offenbar existirt und sich bei der Einwirkung von überschüssigem Jod sogar gern zu

bilden scheint, haben wir nicht in ganz reinem Zustand erhalten können. Die im reinen Zustand entschieden feste Verbindung bildet mit mechanisch hinzukommendem Jod eine dicke ölige Schmiere und in dieser Form erhält man sowohl aus Chloroformlösung wie aus ätherisch-alkoholischer Lösung das Rohproduct: dieses muss nun zur Entfernung des anhängenden Jods mit Schwefelkohlenstoff gewaschen werden und dabei verliert es, wie es scheint, stets auch wieder einen Theil des additionell aufgenommenen Jods. — Bei der Analyse eines auf diese Weise dargestellten, eine jodschwarze Masse bildenden Präparates fanden wir — das erhaltene Halogensilber auf 1 AgCl + AgJ verrechnend — 70 pCt. Halogen, während die Formel der Verbindung 75.9 pCt. Halogen erheischt.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur (150—200° C.) erleiden die beschriebenen Verbindungen Zersetzung und zwar sämmtlich in dem Sinn, dass das addirte Halogenalkyl abgespalten wird und theils als solches, theils in Form eines weiter halogenisirten Derivates auftritt, während unter theilweiser Verkohlung ein Theil des Chinolins als einfaches halogenwasserstoffsaures Salz, ein anderer Theil als Salz eines halogenisirten Chinolinderivates erhalten wird. Wir haben bis jetzt eingehend die Zersetzung des Propylbromidchinolindibromids studirt, und haben dabei ein neues Monobromchinolin erhalten, welches, wie wir gleichfalls bereits nachgewiesen haben, das Bromatom im Pyridinkern enthält und von dem, synthetisch aus Parabromanilin dargestellten, Parabromchinolin, dem es in den meisten seiner Eigenschaften zum Verwechseln gleicht, verschieden ist. — Wir müssen es uns für eine folgende Mittheilung vorbehalten, diesen Theil unserer Untersuchungen des Nähern zu beschreiben.

Freiburg i./B., im August 1886.

528. E. Schnapauff: Ueber Cumidinsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock i. M.]

(Eingegangen am 14. August.)

Als Cumidinsäure hat Jannasch [1]) eine neben der Durylsäure bei der Oxydation des Durols durch verdünnte Salpetersäure erhaltene zweibasische Säure bezeichnet, deren Constitution bisher nicht ermittelt wurde, und bei welcher selbst die Möglichkeit, dass sie ein Gemenge mehrerer Isomerer sei, nicht ganz ausgeschlossen war.

[1]) Zeitschr. für Chemie 1871, S. 33.

Die Arbeit, deren Resultate ich hier mittheile, bezweckte die nähere Untersuchung dieser Säure.

Zunächst stellte ich aus reinem Dibrommetaxylol durch die Wurtz'sche Synthese mittelst Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam eine Cumidinsäure dar, welche nach dieser Bildungsweise notorisch die Constitution $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}O_2H . \overset{6}{C}O_2H$ besitzen musste.

Frühere, im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche hatten ergeben, dass die Wurtz'sche Synthese bei der gewöhnlichen Form ihrer Anwendung in diesem Falle wesentlich nur zur Xylylsäure und nicht zu der gewünschten Cumidinsäure führe. Ich habe das Verfahren mit Erfolg dahin abgeändert, dass ich das Dibrommetaxylol in viel wasserfreiem Aether gelöst, mit einem Ueberschuss von Chlorkohlensäureester in einen Druckkessel brachte, überschüssiges 5procentiges Natriumamalgam in einem Drahtnetzkörbchen hineinhängte und das Ganze 36 Stunden lang auf 110°, schliesslich zur Beendigung der Reaction noch einige Stunden auf eine höhere Temperatur (bis zu einem Druck von fast 20 Atmosphären) erhitzte. Von dem Inhalt des Druckkessels wurde dann der Aether abdestillirt, der Rückstand zur Verseifung der Ester mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser ausgezogen und durch Salzsäure das Säuregemenge ausgefällt.

Durch anhaltende Destillation im Wasserdampfstrom wurde die entstandene Xylylsäure beseitigt und die im Rückstand enthaltene Cumidinsäure zunächst durch Ueberführen in das Calciumsalz gereinigt, dann mittelst Methylalkohol und Salzsäuregas in den Dimethylester verwandelt.

Die *α*-Cumidinsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}O_2H . \overset{6}{C}O_2H$, durch Verseifung ihres Dimethylesters gewonnen, ist selbst in heissem Wasser nur sehr wenig, in kaltem Wasser fast garnicht löslich; sie scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung in sehr kleinen Nadeln ab. Aus heissem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich ist, wird sie in deutlicheren Krystallen erhalten, die unterm Mikroskop als wohlausgebildete, glasglänzende Prismen erkannt werden. Sie schmilzt noch nicht bei 320°. Vorsichtig über freier Flamme weiter erhitzt, kann sie ohne wesentliche Zersetzung zum Schmelzen gebracht werden, wobei sie in feinen Blättchen sublimirt.

Ihr Baryumsalz, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2)_2Ba + 1^1/_2H_2O$, ist leicht löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in wohlausgebildeten Krystallen ab.

Der Dimethylester, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2 . CH_3)_2$, krystallisirt beim Erkalten seiner methylalkoholischen Lösung in langen, asbest-

artig verfilzten Nadeln, beim sehr langsamen Verdunsten jener Lösung in grossen, dünnen Tafeln. Er schmilzt bei 76°.

Aus dem Durol stellte ich auf zweierlei Weise Cumidinsäure dar, untersuchte nämlich einerseits diejenige Cumidinsäure, welche nach dem von Jannasch benutzten Verfahren neben Durylsäure bei der Oxydation von Durol mit verdünnter Salpetersäure entsteht, und von welcher nach dem Behandeln des Säuregemenges mit Zinn und Salzsäure die Durylsäure durch lange fortgesetzte Destillation im Dampfstrom getrennt wurde, und gewann andererseits aus dieser Durylsäure durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung einen zweiten Antheil Cumidinsäure.

Das Product war in beiden Fällen dasselbe. Es bestand in beiden Fällen aus einem Gemenge zweier Cumidinsäuren, welche sich nicht in Form ihrer Baryum- oder Calciumsalze, dagegen leicht in Form ihrer Dimethylester von einander trennen liessen.

Beim Krystallisiren ihres Estergemenges aus warmem Methylalkohol scheidet sich zunächst in sehr grossen Krystallen ein nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 114° schmelzender Ester aus, später ein zweiter Ester, der bei 76° schmilzt, und der überhaupt mit dem oben beschriebenen, auf synthetischem Wege erhaltenen durchaus übereinstimmt.

Die Säure aus dem bei 114° schmelzenden Ester mag hier als β-Cumidinsäure bezeichnet werden.

Diese β-Cumidinsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{3}{C}O_2H . \overset{5}{C}O_2H$, ist unlöslich in kaltem, fast unlöslich in heissem Wasser, sowie in Petroleumäther, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Aus letzterem scheidet sie sich beim Erkalten in deutlichen Krystallen aus, die sich unterm Mikroskop als wohlausgebildete, sechsseitige Prismen erweisen. In hoher Temperatur sublimirt sie in kleinen Blättchen, ohne zu schmelzen.

Ihr Baryumsalz, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus sehr gut in derben, über einander geschobenen Tafeln.

Der Dimethylester, $C_6H_2(CH_3)_2(CO_2 . CH_3)_2$, krystallisirt aus warmem Methylalkohol ausgezeichnet schön in fingerlangen, diamantglänzenden, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 114°. Siedepunkt ungefähr 297° (corrig.).

Durch Destillation des β-cumidinsauren Baryums mit überschüssigem Kalk wurde reines Paraxylol erhalten, welches in der Kälte sofort erstarrte und mit Salpeterschwefelsäure das charakteristische, bei 137° schmelzende Trinitroderivat lieferte. Hieraus ergiebt sich für die Säure die obige Constitutionsformel.

Der zweite, bei 76° schmelzende, in Methylalkohol leichter lösliche Dimethylester, lieferte dieselbe α-Cumidinsäure, wie der oben beschriebene synthetisch erhaltene. Die Salze wurden durchaus übereinstimmend gefunden. Um die Identität ganz ausser Frage zu stellen, spaltete ich auch hier durch Destillation des Baryumsalzes mit Kalk das Xylol ab. Dieses Xylol blieb selbst bei — 20° flüssig. Sein Trinitroderivat schmolz bei 178°. Es war demnach Metaxylol.

Die durch Oxydation des Durols entstehende »Cumidinsäure« ist also ein Gemenge der beiden Säuren $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C}O_2H . \overset{6}{C}O_2H$ und $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{4}{C}H_3 . \overset{2}{C}O_2H . \overset{5}{C}O_2H$. Die dritte mögliche Dicarbonsäure, eine dimethylirte Orthophtalsäure, habe ich nicht beobachtet.

---

529. Oscar Jacobsen: Beitrag zur Kenntniss der zwischen 170 und 200° siedenden Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls.

[Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

In der Hoffnung, das von K. Schulze[1]) beobachtete Vorkommen von Durol im Theeröl bestätigen und eventuell das Durol aus diesem Material praktisch gewinnen zu können, habe ich grössere Mengen der durch mehrfach wiederholte, fabrikmässige Destillation gewonnenen Theerölfraction 170—200° auf ihre Gemengtheile untersucht. Soweit diese Untersuchung Gegenstand meiner heutigen Mittheilung ist, beschränkt sie sich auf denjenigen Hauptantheil dieser Fraction, welcher beim Behandeln derselben mit heisser, gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst und durch Destillation im Dampfstrom wieder abgeschieden war.

Von dem so gewonnenen, angeblich zwischen 170—200° siedenden Kohlenwasserstoffgemenge stand mir ungefähr 1 kg zur Verfügung. Das Gemenge war frei von Thiophenderivaten.

Schulze hebt hervor, dass die Rohfraction 170—210° im Theeröl durchaus nicht eine untergeordnete Rolle spiele, sondern, entgegen den Beobachtungen von Fittig, bei einem Durchschnittstheer immerhin der Benzolmenge gleich sein möge. Ich war daher einigermaassen

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3032.

enttäuscht, als bei der genauen Fractionirung meines Materials die Hauptmenge sich sehr bald in Naphtalin und etwas Mesitylen enthaltendes Pseudomol scheiden liess. Mit einem ungewöhnlichen Aufwand von Geduld gelang es mir schliesslich, etwa $^1/_8$ vom Ganzen in die Siedepunktsgrenzen 172—180° einzuschränken. Die letzten, ganz untergeordneten Nebenfractionen 180—190° und 190—200° liessen sich bei der Einzelverarbeitung vollständig in fast reines Naphtalin und in unter 185° siedende Antheile zerlegen. Auch die Ueberführung der letzten Zwischenfractionen in Sulfamide u. s. w. führte zu keinem anderen Resultat. Tetramethylbenzole waren also in meinem, wie gesagt schon in gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst gewesenen Kohlenwasserstoffgemenge nicht vorhanden.

Das bei 172—180° siedende Gemenge löste ich nun in warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure, brachte die Sulfonsäuren durch Wasserzusatz zum Krystallisiren und führte sie in Baryumsalze, Natriumsalze und schliesslich in ihre Amide über, indem ich bei jeder dieser Zwischenstufen zunächst eine weitere Trennung der Kohlenwasserstoffe durch fractionirte Krystallisation zu erreichen suchte.

Das Endergebniss dieser Operationen war das folgende:

Ich isolirte zwei Sulfamide in völlig reinem Zustande.

Das erste derselben (A), welches in Alkohol am wenigsten löslich war, gewann ich vorwiegend aus dem schwerst löslichen Theil der sulfonsauren Baryumsalze. Es schmolz scharf bei 195°.

Das zweite Sulfamid (B), wie das erste ausgezeichnet gut krystallisirend, schmolz ebenso scharf bei 181°.

Ausser diesen glaubte ich ein bei 157—159° schmelzendes Sulfamid (C) zu beobachten, dessen Kohlenwasserstoff bei 171—173 zu sieden schien[1]).

In der letzten alkoholischen Mutterlauge endlich blieb ein schon unter siedendem Wasser schmelzendes Sulfamid (D) gelöst. Einen Theil desselben konnte ich durch oft wiederholtes Krystallisiren aus verdünntem Weingeist auf den nahezu constanten Schmelzpunkt 122 bis 123° bringen, doch schmolz ein erheblicher Rest schon zwischen 115 und 120°, und die Löslichkeitsverhältnisse der Verbindung gestatteten bei den mir zu Gebote stehenden Mengen keine weitere Reinigung.

---

[1]) Alle Siedepunktsbestimmungen sind bei ganz in Dampf befindlicher Quecksilbersäule und bei einem zwischen 758 und 763 mm liegenden Barometerstand ausgeführt. — Die Schmelzpunkte wurden bei so weit eintauchendem Thermometer bestimmt, dass die angebrachte Correctur nie über 1 bis 1.5° betrug.

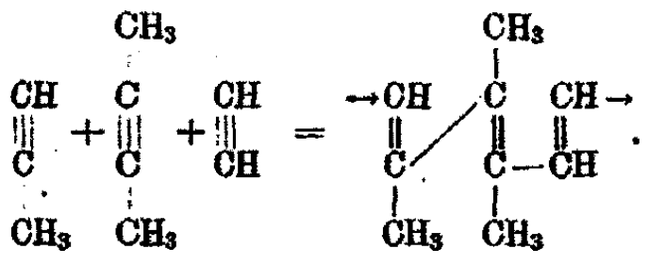
Sulfamid A. Der aus dieser bei 195° schmelzenden Verbindung gewonnene Kohlenwasserstoff erwies sich als Hemellithol[1]) (siehe die nächstfolgende Mittheilung).

Das Sulfamid B krystallisirte aus heissem Alkohol sehr schön in grossen, derben, glasglänzenden Prismen, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. Schmelzpunkt 181°. Der daraus abgespaltene Kohlenwasserstoff siedete bei 169.5°. Er erwies sich als völlig reines Pseudocumol, gab z. B. bei der Oxydation an einbasischen Säuren nur Xylylsäure und Paraxylsäure.

Der Siedepunkt des Pseudocumols ist bisher meistens zu 166 bis 167° angegeben. Nur Warren[2]) fand das »Isocymol« bei 169.8° siedend. Den Schmelzpunkt des Pseudocumolsulfamids gab ich ursprünglich zu 175—176° an[3]). Um den scheinbaren Widerspruch zu heben, spaltete ich aus einem bei 176° schmelzenden Pseudocumolsulfamid den Kohlenwasserstoff ab, führte ihn in die Sulfonsäure und

---

[1]) Ich habe früher (Diese Berichte X, 853) eine Vermuthung geäussert, nach welcher die Benzole des Theeröls sich durch Condensation von Acetylen und Allylen bilden sollten. Die Bildung aus Acetylen darf man wenigstens für einen Theil des Benzols selber als selbstverständlich bezeichnen. Mein Deutungsversuch, welcher die analoge Entstehung der homologen, methylirten Benzole aus Acetylen und Allylen annahm, erklärte das Vorkommen der damals im Theeröl gefundenen Benzole und das Nichtvorkommen der bis dahin vergeblich darin gesuchten. Einer späteren Vervollständigung unserer Kenntniss der Theerbenzole sollte jener Deutungsversuch sich natürlich nicht in den Weg stellen. Das Auftreten des Hemellithols zeigs jetzt, dass nicht alle im Theeröl enthaltenen Benzole allein aus Acetylen und Allylen entstanden sein können, sondern dass man wenigstens noch die Betheiligung höherer Acetylene anzunehmen genöthigt ist. Wer meine Hypothese weder zu einfach, noch zu complicirt findet (vergl. Diese Berichte XVIII, 3032), kann mein früher gegebenes Schema für das Hemellithol durch das folgende ergänzen:



Dass ich bei meinen vielfachen früheren Versuchen, das dritte Trimethylbenzol im Theeröl aufzufinden, stets negative Resultate erhielt, ist nicht etwa ein Beweis dafür, dass dasselbe in manchen Theerölen ganz fehle, sondern der Misserfolg erklärt sich nachträglich durch den unerwartet hohen Siedepunkt des Hemellithols (175—175.5°), da mein Material stets möglichst vollständig auf den Siedepunkt 160—170° gebracht war und hierdurch die ohnehin sehr geringe Menge des Hemellithols auf ein Minimum reducirt werden musste.

[2]) Jahresber. 1865, 514.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 184, 185.

deren Baryumsalz über, welche beide durch Umkrystallisiren gereinigt wurden, und stellte nun wieder das Sulfamid her. Dasselbe schmolz in der That bei 181° und lieferte ein ganz constant bei 169.5° siedendes Pseudocumol[1]).

Das Sulfamid C, welches aus Alkohol in wohlausgebildeten, kleinen, derben Prismen erhalten wurde und bei 157—159° ziemlich constant zu schmelzen schien, war in Wirklichkeit ein Gemenge. Durch Ueberführen der daraus abgesprengten Kohlenwasserstoffe in Sulfonsäuren, fractionirte Krystallisation der Baryumsalze und Wiederherstellung der Sulfamide, vermochte ich erhebliche Mengen Hemellithol neben Pseudocumol darin nachzuweisen. Ausserdem musste übrigens noch ein anderer Kohlenwasserstoff in geringer Menge zugegen sein, denn bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstand neben den höherschmelzenden, einbasischen Säuren auch eine solche, welche bei 110—111° schmolz (Metatoluylsäure?), und eine noch niedrieger (bei etwa 90—92°) schmelzende.

Das Sulfamid D wurde durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist grösstentheils auf den Schmelzpunkt 122—123° gebracht. Die so gereinigte Verbindung ist schon in kaltem Alkohol sehr leicht, in heissem äusserst leicht löslich. Beim Erkalten der warm gesättigten, alkoholischen Lösung scheidet sie sich als eine zusammenhängende Masse wohlausgebildeter, derber, glasglänzender Prismen ab, aus heissem, sehr verdünntem Weingeist in langen, feinen Nadeln. Das Sulfamid schmilzt auch schon unter siedendem Wasser, von welchem es dabei in erheblicher Menge gelöst wird, während es in kaltem Wasser fast unlölich ist.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° lieferte dies Sulfamid einen gleich dem Hemellithol bei 175—175.5° siedenden, bei —15° nicht erstarrenden Kohlenwasserstoff, dessen Analyse zu der Formel $C_{10}H_{14}$ führte.

In der Kälte bei Gegenwart von Jod mit überschüssigem Brom behandelt, gab dieser Kohlenwasserstoff ein bei 212° schmelzendes Tetrabromderivat, $C_{10}H_{10}Br_4$. Dieses ist in siedendem Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt daraus als eine weiche, voluminöse, aus langen, feinen Nadeln bestehende Masse.

Durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs erhielt ich eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Säure, welche aus warmem Weingeist in schönen, flachen Nadeln krystallisirte und bei 119—121° schmolz. In geringer Menge war ausserdem eine anscheinend schon bei 90 bis 92° schmelzende Säure entstanden. Die bei 119—121° schmelzende war nicht Benzoësäure. Durch Kaliumpermanganat wurde sie glatt zu Isophtalsäure oxydirt.

[1]) Mesitylen siedete an demselben Thermometer bei 163°.

Leider bin ich nicht in der Lage, mir das für eine eingehendere Untersuchung des Sulfamids D erforderliche Rohmaterial verschaffen zu können. Durch die erwähnten Resultate halte ich es aber für erwiesen, dass im Steinkohlentheer neben den methylirten Benzolen in geringer Menge auch Benzole mit längeren Seitenketten vorkommen.

---

530. Oscar Jacobsen: Ueber Aethylxylole.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Da ich es bei Beginn der im Vorstehenden mitgetheilten Untersuchung nicht für unwahrscheinlich hielt, dass unter den zwischen 170 und 200° siedenden Theerbenzolen sich Dimethyläthylbenzole vorfinden würden, habe ich für den Zweck einer Vergleichung diejenigen dieser Kohlenwasserstoffe dargestellt, welche sich aus den gewöhnlichen Monobromderivaten der drei Xylole durch die Fittig'sche Synthese gewinnen lassen. Ihre Untersuchung, welche übrigens im hiesigen Laboratorium fortgesetzt wird, konnte sich für den diesmaligen Zweck wesentlich auf die Darstellung ihrer Sulfamide beschränken.

Wie die vorige Mittheilung zeigt, hat die Vergleichung der letzteren mit den aus Theeröl gewonnenen Sulfamiden nicht zur Nachweisung von Dimethyläthylbenzolen im Theeröl geführt.

1. Aethylmetaxylol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{4}{C_2}H_5$, siedet zwischen 184 und 186°. Es erstarrt nicht bei — 15°.

Von warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure wird es leicht gelöst. Wenig Wasser scheidet aus dieser Lösung die entstandene Sulfonsäure als anfangs ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse ab.

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_{13} . SO_3)_2Ba + 2H_2O$, scheidet sich beim Verdampfen in krystallinischen Krusten ab. Beim Erkalten seiner heiss gesättigten Lösung krystallisirt es gut in kleinen, rhombischen Blättchen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{13} . SO_3Na + 2H_2O$, ist selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Die warm gesättigte Lösung erstarrt zu einer Krystallmasse, die aus mikroskopischen, langen, flachen Prismen besteht.

Das Sulfamid, $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$, krystallisirt aus starkem Alkohol in derben, glasglänzenden Prismen, aus heissem, sehr verdünntem Weingeist in langen, feinen Nadeln. Schmelzpunkt 148°.

2. Aethylparaxylol, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{4}{C}H_3.\overset{3}{C}_2H_5$, siedet bei 185°, erstarrt nicht bei —15 bis —20°. Es wird von warmer Schwefelsäure leicht gelöst. Seine Sulfonsäure krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure sehr schön in grossen, rhombischen Blättern.

Das Baryumsalz derselben ist in kaltem Wasser schwer und auch in siedendem nur mässig leicht löslich. Während des Verdampfens scheidet es sich namentlich an der Oberfläche als dünne, krystallinische Haut ab. Beim Erkalten krystallisirt es gut in rhombischen oder lang gestreckten, sechseckigen Blättern. Es ist wasserfrei.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_{13}.SO_3Na + H_2O$, ist in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich. Die warm gesättigte Lösung erstarrt zu einer aus grossen Tafeln bestehenden Krystallmasse.

Das Sulfamid, $C_{10}H_{13}.SO_2.NH_2$, ist sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Weingeist. Seine Lösung in sehr verdünntem Weingeist erstarrt beim Erkalten zu einer aus perlmutterglänzenden Blättern bestehenden Krystallmasse. Aus warmem, starkem Alkohol krystallisirt es sehr gut in grossen, derben, durchsichtigen Krystallen. Schmelzpunkt 117°.

Das Trinitroderivat des Kohlenwasserstoffs krystallisirt aus viel heissem Alkohol in spröden, durchsichtigen Prismen, die bei 129° schmelzen.

Mit überschüssigem Brom und etwas Jod liefert das Aethylparaxylol ein Bromderivat, welches in kaltem Alkohol sehr schwer löslich ist, aus heissem in langen, feinen Nadeln krystallisirt und schon bei 91° schmilzt.

3. Aethylorthoxylol, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{4}{C}_2H_5$.

Die Sulfonsäure krystallisirt leicht in grossen, wohlausgebildeten Tafeln.

Das Sulfamid scheidet sich aus siedendem, sehr verdünntem Weingeist zunächst ölig ab. Aus der mässig warmen Lösung in sehr verdünntem Weingeist krystallisirt es in langen, feinen Nadeln, aus starkem Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, in grossen, derben Prismen. Schmelzpunkt 126°.

531. Oscar Jacobsen: Ueber das Hemellithol.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 14. August.)

Von den bis zuletzt unbekannt gebliebenen beiden Methylbenzolen konnte ich kürzlich[1]) das Prehnitol ausführlich genug untersuchen, um seine Wiedererkennung für jeden Chemiker, dem es etwa begegnen sollte, zu einer sehr leichten Aufgabe zu machen. Das Hemellithol hingegen habe ich bisher nur durch Abspaltung aus der α-Isodurylsäure[2]) und aus der Prehnitylsäure[1]) in so kleinen Mengen gewinnen können, dass fast nur sein Sulfamid zur Charakterisirung benutzt werden konnte.

Nachdem mir nunmehr auch die Abscheidung von Hemellithol aus dem Steinkohlentheer gelungen ist[3]), kann ich meine bisherigen kurzen Angaben über diesen Kohlenwasserstoff einigermaassen vervollständigen.

Hemellithol, $C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3$. Der aus seinem reinen Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure abgespaltene Kohlenwasserstoff siedet bei 175—175.5°[4]). Er erstarrt nicht bei —15 bis —20°.

Tribromhemellithol, $C_9H_9Br_3$. Lange, feine Nadeln, selbst in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Schmelzpunkt 245°.

Trinitrohemellithol, $C_9H_9(NO_2)_3$. Das Hemellithol wird durch Salpeterschwefelsäure nur bei längerer, schliesslich durch Erwärmen unterstützter Einwirkung in das Trinitroderivat übergeführt. Zunächst entsteht ein schon nahe bei 100° schmelzendes krystallisirbares Nitroproduct. Das Trinitrohemellithol krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, glasglänzenden Prismen. Schmelzpunkt 209°.

Hemellitholsulfonsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_3H$. Von warmer, gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Hemellithol leicht gelöst. Dabei entsteht nur diese eine Hemellitholsulfonsäure. Sie krystallisirt aus verdünnter Schwefelsäure sehr schön in stumpf rhombischen oder sechsseitigen, wasserhaltigen Tafeln.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1213.

[2]) Diese Berichte XV, 1857.

[3]) Siehe die vorletzte Mittheilung.

[4]) Bei den mehrfach methylirten Benzolen zeigt sich die Regelmässigkeit, dass es für ihren Siedepunkt nahezu gleichgültig ist, ob zwei Methylgruppen zu einander die Meta- oder die Parastellung einnehmen, dass dagegen der Siedepunkt sich für jede Ersetzung einer Meta- oder Parastellung durch eine Orthostellung um etwa 6—8° erhöht.

Ihr Baryumsalz, $(C_9H_{11}.SO_3)_2Ba$, ist sehr schwer löslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in zarten, irisirenden Blättchen aus. Es ist wasserfrei.

Das Natriumsalz, $C_9H_{11}.SO_3Na + H_2O$, löst sich äusserst leicht in heissem, nur mässig leicht in eiskaltem Wasser. Die warme Lösung erstarrt zu einer aus grossen Tafeln bestehenden Krystallmasse.

Das Calciumsalz ist in der Hitze viel schwerer löslich, als in der Kälte.

Sulfamid, $C_9H_{11}.SO_2.NH_2$. Schmelzpunkt 195—196°. Siehe im übrigen: [1]).

Hemellithenol, $C_6H_2.\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{O}H$. Durch Schmelzen des sulfonsauren Natriums mit Aetzkali gewonnen. Es krystallisirt beim Verdunsten seiner weingeistigen oder ätherischen Lösung in langen, flachen Nadeln, die bei 81° schmelzen. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung.

Bei längerer Kalischmelzung entsteht durch Oxydation eine einbasische Phenolsäure, welche sich mit Eisenchlorid nicht färbt, dann eine mehrbasische, welche eine blutrothe Färbung giebt.

Hemellithylsäure, $C_6H_3.\overset{1}{C}H_3.\overset{3}{C}H_3.\overset{5}{C}O_2H$. Bei der Oxydation des Hemellithols mittelst verdünnter Salpetersäure entsteht nur diese eine Monocarbonsäure. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Aus heissem Alkohol krystallisirt sie sehr schön in grossen, spröden, glasglänzenden Prismen, aus warmem, verdünntem Weingeist in dünnen, rhombischen Blättchen. Sie schmilzt bei 144°. Von warmem Wasser wird sie fast gar nicht, von heissem nur sehr wenig gelöst.

Ihr Calciumsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ca + H_2O$, ist in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten sehr gut in langen, büschelförmig vereinigten Prismen.

Bei der Destillation mit Kalk lieferte dieses Salz reines Orthoxylol. Letzteres wurde erkannt an seinem mit 5 Molekülen Wasser krystallisirenden, leicht verwitternden Natriumsalz, dem bei 144° schmelzenden Sulfamid und an seiner Eigenschaft, mit kalter Salpeterschwefelsäure kein direct fest werdendes Nitroderivat zu liefern. [2])

Um wo möglich auch zu der zweiten der vom Hemellithol sich ableitenden Monocarbonsäuren zu gelangen, habe ich das Hemellithol-

---

[1]) Diese Berichte XV, 1857.

[2]) An dieser letzteren Eigenschaft lässt sich ein einziger Tropfen Orthoxylol noch sehr leicht von Meta- und Paraxylol unterscheiden. Das Orthoxylol liefert mit kalter Salpeterschwefelsäure wesentlich nur das Mononitroderivat. Erst durch sehr anhaltendes Erhitzen über 100° werden Di- und Trinitroorthoxylol gebildet. Die letzteren Verbindungen sind vor 3 Jahren von J. Drossbach im hiesigen Laboratorium dargestellt worden. Das Dini-

sulfamid in schwach alkalischer Lösung durch übermangansaures Kalium oxydirt und die Sulfaminhemellithylsäuren durch Erhitzen mit Salzsäure gespalten.

Bei jener Oxydation entstehen in der That beide Sulfaminhemellithylsäuren, die sich durch Krystallisation ihrer Baryumsalze leicht trennen lassen.

α-Sulfaminhemellithylsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}H_3 . \overset{3}{C}O_2H . \overset{5}{S}O_2NH_2$. Schwer löslich in kaltem, reichlich in siedendem Wasser, woraus sie in langen, flachen Nadeln krystallisirt. Schmelzpunkt 238°.

Ihr Baryumsalz, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba + 5H_2O$, ist ziemlich schwer löslich. Es krystallisirt sehr gut in kleinen, derben, harten, quadratischen oder nahezu quadratischen Tafeln.

Beim Erhitzen mit Salzsäure auf etwa 150° entstand aus dieser Sulfaminsäure eine leicht lösliche, in zarten Blättern krystallisirende Sulfohemellithylsäure, bei weiterem Erhitzen auf 180—190° die oben beschriebene Hemellithylsäure vom Schmelzpunkt 144°.

β-Sulfaminhemellithylsäure, $C_6H_2 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}O_2H . \overset{3}{C}H_3 . \overset{5}{S}O_2NH_2$. Leichter löslich als die *α*-Säure. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirt sie in sternförmigen Gruppen mikroskopischer Nadeln. Schmelzpunkt 174°.

Ihr Baryumsalz, $(C_9H_{10}NSO_4)_2Ba + 4H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in feinen, strahlig vereinigten Nadeln.

Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht aus dieser Sulfaminsäure zunächst eine sehr leicht lösliche Sulfohemellithylsäure. Es ist mir nicht gelungen, durch Erhöhung der Temperatur zu der zweiten Hemellithylsäure selber zu gelangen, sondern die letztere spaltete sich dann sofort weiter in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff, der sich als reines Metaxylol erwies.

Aus beiden Sulfaminsäuren wurden durch gelinde Kalischmelzung krystallisirbare, in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Oxyhemellithylsäuren gewonnen, für deren eingehende Untersuchung mein Material nicht ausreichte. Beide Phenolsäuren gaben mit Eisenchlorid eine hellbraune Fällung, aber keine violette oder blaue Färbung. Damit ist über die Stellung der Sulfongruppe in der Hemellitholsulfonsäure u. s. w. im Sinne der oben angewandten Formeln entschieden.

---

troorthoxylol ist wenig löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol und schon in kaltem Eisessig. Es krystallisirt in langen, farblosen, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 71°. — Das Trinitroorthoxylol ist in der Kälte fast unlöslich in Alkohol und Eisessig. Es bildet weisse, glänzende Schuppen, die bei 178° schmelzen. (Drossbach.)

Ich bemerke schliesslich, dass das Hemellithol des Theeröls sich auch ohne Durchgang durch das Sulfamid auf einem Wege gewinnen lässt, welcher sich für seine Darstellung im Grossen eignet. Man löst das möglichst genau auf 170—180° fractionirte Kohlenwasserstoffgemenge in Schwefelsäure, stellt die Baryumsalze der Sulfonsäuren dar, führt die am schwersten löslichen Antheile derselben in Natriumsalz über, fällt die Natriumsalzlösung warm mit unzureichendem Chlorbaryum und wiederholt mit dem Niederschlag diese Operation, bis aus einer Probe des gefällten Baryumsalzes kein unterhalb 194° schmelzendes Sulfamid mehr erhalten wird.

Unter den Producten, welche nach der Friedel-Crafts'schen Methode durch Methylchlorid und Aluminiumchlorid aus den Xylolen erhalten werden, habe ich auch jetzt kein Hemellithol auffinden können.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS · ORSAY

Nächste Sitzung: Montag, 11. October 1886, Abends 7 ½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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