{BnF

gallica
BIBLIOTHÈQUE
NUMÉRIQUE

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1886 . Juli-Dez..

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 3

1886

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPmg

BERICHTE

DER

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

19/3

NEUNZEHNTER JAHRGANG.

JULI — DECEMBER.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

NW. CARLSTRASSE 11

1886.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Sitzung vom 11. October 1886.

Vorsitzender: Hr. A. Pinner.

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von dem schmerzlichen Verluste, welchen die Gesellschaft durch den am 14. Juli erfolgten Tod ihres ordentlichen Mitgliedes des

HRN. PROF. WILLIAM RIPLEY NICHOLS

in Boston, Mass., U. S. A.

erlitten habe.

Ueber das Leben und den Wirkungskreis des Verstorbenen sei dem Vorstande von befreundeter Seite ein Bericht in Aussicht gestellt.

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:

Latham, M. D., Peter Wallwork, Professor, Cambridge (*England*);
Richards, Jos. W., Philadelphia, Pa., U. S. A.
Berns, Wilhelm, } Bonn a./Rh.;
Nefgen, August, }
Fassbender, Heinrich, Apotheker, Freiburg i./Br.;
Bonna, Dr. August, Genf;
Breyer, Theodor, Jersey City, N. J.; } U. S. A.
Field, Walter D., New Jersey, }
Schleicher, Dr. E., } Göttingen;
Turner, Dr. W., }
Eigel, Georg, Apotheker, Berlin;
Rattner, Carl,
Lebedinzeff, Arsenius,
Petander, Hermann, } Leipzig;
Kleber, Clemens,
Teisler, Emil,

Steude, Moritz, Heidelberg;
Sembritzki, Ferdinand, } Berlin;
Gimbel, Adolf, }
Hornung, Dr. F., Berlin;
Jandrier, Edmond, Halle a./S.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bardy, Charles, Directeur des laboratoires de l'administration des contributions indirectes au ministère des finances, rue du Général 26, Paris (durch Th. Haas und Ferd. Tiemann);

Bemrose, J., Montreal, Canada (durch A. Senier und J. Biedermann);

Schnapauff, E., Rostock (durch O. Jacobsen und R. Hoffmann);

Léonard-Leplay, G., rue Lafayette 104, Paris (durch C. Virchow und H. Mastbaum);

Zuurdeeg, Johann, Meckenheimerstr. 142, Bonn a./Rh. (durch O. Wallach und H. Klinger);

Schmidt, Albrecht, chem. Univers.-Labor., Strassburg i./E. (durch R. Fittig und L. Wolff);

Steiner, Dr. Arnold, p. Adr. Hr. Kern & Saudoz, Basel (durch Aug. Collin und Al. Janny);

Jewett, Geo F., chem. Labor. of Harvard College, Cambridge, Mass.,
Stevens, Arthur, Jacksonville, Illinois,
Smith, Frank, Hillsdale, Michigan, } durch C. L. Jackson und A. M. Comey);

Biach, Dr. Jakob, Fabrikant, Brünn (durch M. Hönig und J. Habermann);

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 17 — 19. Breslau.

144. Annali di chimica e di farmacologia. IV. No. 1, 2. Milano.

151. Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica etc. Disp. 20 und 21. Torino.

417. *Κοπέλλα Ανδρ. Χρωματολογία ἤτοι περὶ φύσεως, ὀνομασίας καὶ τῆς χημικῆς συστάσεως τῶν χρωμάτων παρά τε τοῖς ἀρχαίοις καὶ τοῖς νεωτέροις. Ἐν Ἀθήναις* 1886.

1574. Muck, F. Ueber die Bindung des Schwefels in Steinkohle und Koke und die Erzeugung von schwefelarmem Koke.

1575. Huyghens, Christian. Liste alphabétique de la correspondance de —. Harlem.

1576. Goppelsröder, F. Zur Prüfung der Kuhmilch.

1895. Muthmann, Wilh. Ueber niedere Oxyde des Molybdäns. Inaug.-Diss. München 1886.

1896. Spring, W. Sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain.

1897. Haller, Stephan. Beiträge zur Kenntniss des Pseudocumidins. Inaug.-Diss. (Freiburg). Berlin 1886.

1898. Muck, F. Die Entwickelung der Steinkohlenchemie in den letzten 15—20 Jahren und die dermalige Ziele der Steinkohlenforschung überhaupt.

1899. Winkler, Clemens. Mittheilungen über das Germanium.

1900. Wiley, Harvey W. The economical aspects of agricultural chemistry.

1901. Gáspár, Johann. Studien über den Weihrauch. — Beitrag zur Kenntniss der Terpene. — Die Absorption von Gasen durch Glas.

1901. Jahn, Karl. Die eigenthümliche Kruste des Radnaer Pyrits und Galenits. — Analyse einiger Siebenbürger Weine. — Dampfspannungsmessungen von wässrigen Lösungen organischer Verbindungen. — Die gasometrische Bestimmung des Hydrogens mittelst Palladium.

— — und Moritz Hassak. Analyse des Hämatits aus dem „Hargita"-Gebirge.

1901. Koch, Franz. Analyse Siebenbürger Mineralien, des „Rákováczer" Dolerit-Phonolithes und eines leberbraunen, amorphen, opalartigen Minerals von Ofen.

1901. Fabingi, Rudolf. Die Zersetzung der Essigsäureäther bei hohen Temperaturen. — Die Einwirkung dunkler, starkgespannter elektrischer Entladungen auf Gasgemenge. — Gerichtlich chemische Untersuchung von Golderzen. — Einwirkung von Jod auf Natriumalkoholat in Benzollösung. — Versuche mit der Cailletet'schen Compressionspumpe. — Ueber einen Fall starker Inficirung des Grundwassers durch längere Bodenverunreinigung.

1901. Hassak, Moritz. Die chemische Zusammensetzung der Büffelmilch.

— — und Graf Joseph Csáky. Braunkohle von Egeres aus Siebenbürgen.

1902. Jacoby, Otto. Beitrag zur Kenntniss der kohlenstoffreicheren aliphatischen Verbindungen. Inaug.-Diss. Berlin 1886.

1903. Kees, Alfred. Ein Beitrag zur Kenntniss des Helicins. Inaug.-Diss. Berlin 1886.

1904. Bauer, A. und K. Hazura. Untersuchungen über die Hanfölsäuren.

1905. Baessler, Arthur. Das Hydrochinon und seine Derivate. Inaug.-Diss. Berlin 1886.

1906. Flückiger, F. A. Zur Erinnerung an Scheele.

1907. Schmieder, Johannes. Ueber Bestandtheile des Polyporus. Inaug.-Diss. (Erlangen.) Hannover 1886.

1908. Schmid, Jacob. Ueber das Fisetin, den Farbstoff des Fisetholzes. Inaug.-Diss. Zürich 1886.
1909. Thoms, G. Die Ergebnisse der Düngercontrole 1885/86. — Die Prüfung der Hefe nach der Methode des Hrn. Dr. Meissl.
1910. Schmidt, Karl. Ackererde und Untergrund von Franzenshütte.
1911. Bizio e Gabba. Sui processi d'indagine dei grassi e in particolare sull' assaggio del' olio d'oliva.
1912. Gabba, L. Il lecito e l'illecito nella vinificazione.

Der Vorsitzende:
A. Pinner.

Der Schriftführer:
I. V.
S. Gabriel.

Mittheilungen.

532. L. Oeconomides: Beitrag zu den Ketinen.

(Eingegangen am 14 August.)

Auf Anlass des Hrn. Prof. Dr. Treadwell unternahm ich im verflossenen Semester eine kleine Untersuchung dieser Körperklasse, deren Resultate die folgenden sind.

Wleügel [1]) fand, dass beim Reduciren des Isonitrosoäthylacetesters eine Ketindicarbonsäure entsteht und äusserte dabei die Vermuthung, diese sowie die Ketine selbst könnten aufgefasst werden als Pyridinderivate, in welchen eine CH-Gruppe des Pyridins durch Stickstoff ersetzt ist. Durch die Arbeiten Hinsberg's über die Chinoxaline [2]) schien diese Vermuthung eine Bestätigung zu finden. Aus der Unbeständigkeit der Wleügel'schen Säure geht hervor, dass die beiden Carboxyle nicht in der benachbarten Stellung sind, denn wäre dies der Fall, so würde man beim Erhitzen ein Anhydrid der Säure erhalten. Es wäre nun denkbar, dass durch Oxydation der Ketine andere Säuren wie die Wleügel'schen entstehen könnten. Um dies zu prüfen, unterwarf ich das Diäthylketin der Oxydation und erhielt eine Säure, die sich als identisch mit derselben herausstellte.

Die sehr verdünnte wässrige Lösung des Diäthylketins $C_{10}H_{16}N_2$ wurde mit der theoretisch erforderlichen Permanganatlösung übergossen

[1]) Diese Berichte XV, 1056.
[2]) Diese Berichte XVII, 318.

und bis zur vollständigen Entfernung stehen gelassen. Die abfiltrirte Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Säure mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und untersucht. Sie ist löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und zersetzt sich bei ca. 195° unter Entwickelung von Kohlensäure und Auftreten von Ketingeruch. Die Verbrennung der nicht getrockneten Krystalle ergab:

C 41.59 pCt. H 5.24 pCt.,

während die Theorie für die Säure $C_8H_8N_2O_4$, $2H_2O$ die Zahlen

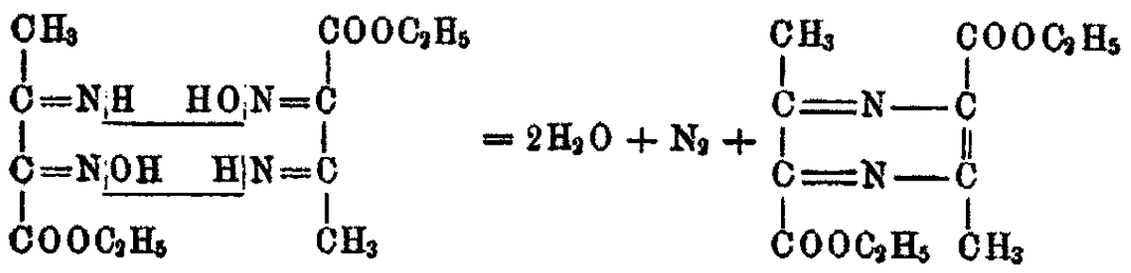
C 41.38 pCt. H 5.16 pCt.

verlangt.

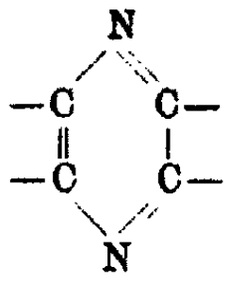
Die Analyse des bei 110° getrockneten Silbersalzes ergab 52.67 pCt. Silber, während die Theorie 52.66 pCt. verlangt.

Es ist nicht gleich, ob man in der Kälte oder in der Wärme die Oxydation des Ketins ausführt. Im letzten Fall entstehen Säuren, die mit der Wleügel'schen nicht identisch sind, indem sie sehr unbeständig sind. Ihre Verbrennungen ergaben keine constanten Resultate.

Da es nun von Interesse wäre, die Ketine oder Derivate derselben auf anderem Wege, als bisher der Fall war, darzustellen, versuchte ich sie durch Condensation der Knorre'schen[1]) Imidoisonitrosobuttersäureester zu erhalten. Wenn aus dieser Verbindung Diäthylketin entstände, so würde dies sehr wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung entstehen:



woraus hervorgehen würde, dass die Ketine eher chinoxalin- als pinakonähnliche Verbindungen sind. Es würden nämlich alle den Kern



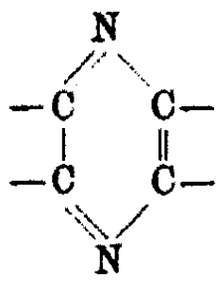
enthalten.

An die Anwendung von concentrirter Schwefelsäure war nicht zu denken, da obiger Ester an und für sich zu unbeständig ist. Ich probirte daher die Condensation mittelst Chlorzink. Für jeden Versuch

[1]) Diese Berichte XVII, 1640.

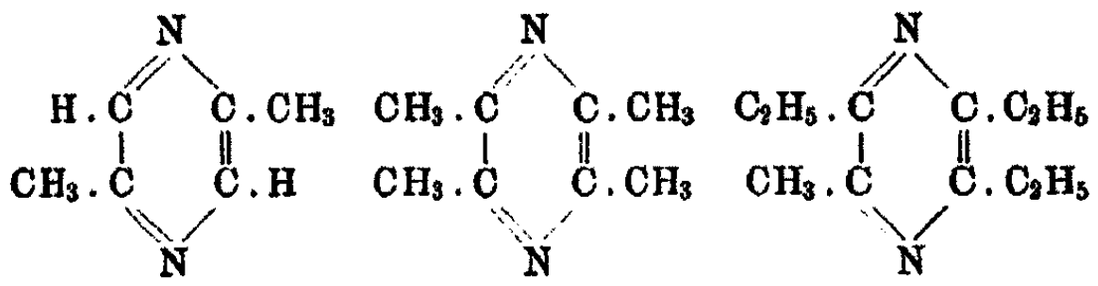
wurden ca. 5 g des Imidoisonitrosoesters mit gepulvertem Chlorzink in einem Kölbchen erwärmt. Dabei trat regelmässig nach kurzer Zeit (selbst beim Erwärmen auf dem Wasserbade) eine sehr lebhafte Reaction ein, begleitet von einer stürmischen Gasentwickelung und dem sehr charakteristischen Ketingeruch. Aus der zurückbleibenden Masse konnte ich auf keine Weise den Ketinsäureester oder die Ketinsäure selbst isoliren, da sie bei der zu heftigen Reaction zersetzt wurden. Nur schwer gelang es mir schliesslich, durch längeres vorsichtiges Erwärmen der beiden Körper auf 60—70° und Verseifen des Rückstandes mit alkoholischer Natronlauge kleine Mengen einer Säure zu erhalten, welche, so weit ich es feststellen konnte, mit der Wleügel'schen identisch war. Der Körper war unlöslich in Aether und zersetzte sich bei 190—195°, den charakteristischen Ketingeruch verbreitend. Eine Verbrennung des Körpers konnte ich mit der geringen Menge Säure nicht ausführen.

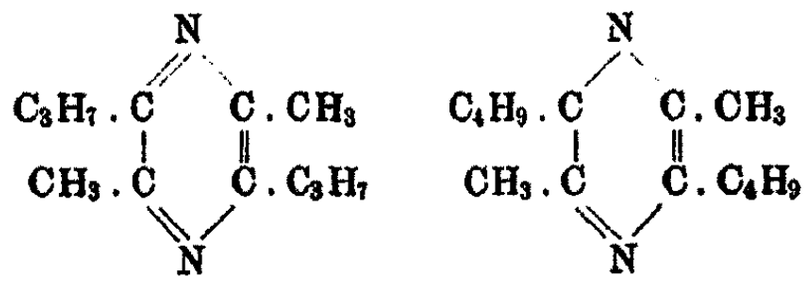
Wegen anderweitiger Beschäftigung habe ich bis zur Stunde die Einwirkung der übrigen Condensationsmittel nicht studiren können. Aus obigem Factum jedoch und aus der Thatsache, dass die Ketinsäure kein Anhydrid giebt, kann man ziemlich sicher schliessen, dass die Ketinsäure ein Parakörper ist, dem die Ringschliessung



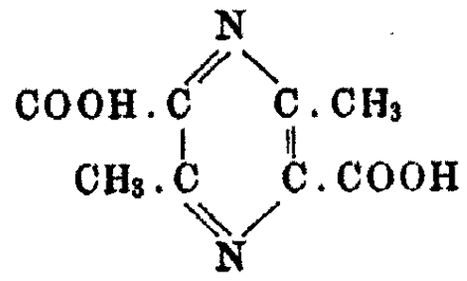
zugrunde liegt.

Darnach wäre die Constitution des einfachen, des Dimethyl-, des Diäthyl-, Dipropyl- und Diisobutylketons die folgende:





Die Constitution der Ketindicarbonsäure wäre diese:



Zürich, den 11. August 1886. Polytechnisches Laboratorium.

---

533. E. Paternò und R. Nasini: Bestimmung des Moleculargewichtes organischer Körper mittelst des Gefrierpunktes ihrer Lösungen.

(Eingegangen am 14. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu erforschen, wie weit die von Raoult [1]) gefundenen Regeln zur Bestimmung der Moleculargewichte sich eignen würden zur Lösung gewisser Fragen aus der organischen Chemie. Wir haben die Haupt-Regel Raoult's folgenden Prüfungen unterworfen: Erstens haben wir untersucht, ob ihre Giltigkeit fortbesteht, wenn man polymere Verbindungen, wie Aldehyd und Paraldehyd, Acetonitril und Kyanmethin, Cyanamid und Dicyandiamid vergleicht; zweitens haben wir bei Verbindungen, deren Formel noch nicht ganz sicher festgestellt ist, versucht, ob man durch Anwendung von Raoult's Regel zu Schlussfolgerungen gelangen kann, die sich mit den Resultaten der rein chemischen Untersuchung gut vertragen. In dieser Hinsicht wurden einige von dem einen von uns studirte Verbindungen verwendet, von welchen einige Gegenstand lebhafter Discussion gewesen sind: Lapacho-Säure und Lapachon, Pikrotoxin und Pikrotoxidhydrat [2]); ferner kam auch das Santonid (Schmelzpunkt 127°), eines der vielen von Prof. Cannizzaro entdeckten Isomeren des Santonins, zur Untersuchung, da dieser Körper in Folge seines ungewöhnlich starken optischen Drehungsvermögens möglicherweise ein Polymeres des Santonins hätte sein können.

Die von uns befolgte Methode der Untersuchung war genau die von Raoult angegebene. Die Thermometer waren in $^1/_{50}$ Grade

---

[1]) Compt. rend. 94, 1517; 95, 188; 96, 1030; 97, 941; 99.

[2]) Gazz. Chim. ital. VI, 351; VII, 193; IX, 57; XI, 36; XII, 336.

getheilt und gestatteten 0.002° abzuschätzen. Als Lösungsmittel kam womöglich Wasser, sonst Benzol und Essigsäure zur Verwendung.

Die erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die benutzten Substanzen wurden entweder von uns dargestellt oder, wenn fertige Präparate vorlagen, dieselben mit der grössten Sorgfalt gereinigt. Der Aldehyd wurde aus reinstem Paraldehyd erhalten, das Acetonitril (Versuch 7 und 8) wurde aus Acetamid mittelst Phosphorpentasulfid dargestellt, und kam auch (Versuch 9) ein aus der Kahlbaum'schen Fabrik stammendes Präparat zur Verwendung. Kyanmethin wurde nach Keller aus Acetonitril und Natrium bereitet; Cyanamid aus Schwefelharnstoff und Quecksilberoxyd; Dicyandiamid wurde von Schuchardt bezogen und hatte den richtigen Schmelzpunkt 204—205°. Die anderen Substanzen waren natürlicherweise alle von uns dargestellt.

(Siehe folgende Tabelle auf Seite 2529.)

Aus den mitgetheilten Versuchen scheint uns hervorzugehen, dass im Allgemeinen die Raoult'sche Regel dadurch eine neue willkommene Bestätigung erfahren hat, obwohl dieselbe nicht streng giltig ist und unter den organischen Körpern nicht allein die eigentlichen Salze und Ammoniumverbindungen Ausnahmen bilden. Von den drei von uns untersuchten polymeren Verbindungen haben wir in zwei Fällen, Aldehyd und Paraldehyd, Cyanamid und Dicyandiamid, mit der Regel übereinstimmende Resultate erhalten.

Beim Kyanmethin giebt die moleculare Erniedrigung Zahlen, welche mit der Dampfdichte[1]) und den chemischen Eigenschaften dieses Körpers nicht übereinstimmen. Man könnte wohl annehmen, dass dem Kyanmethin in Lösung ein verwickelteres Molekül zukomme, allein bei solcher Annahme würde die Uebereinstimmung der Angaben der zwei verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Moleculargrösse verloren gehen, und die Raoult'sche Regel würde die vom Entdecker ihr zugeschriebene Wichtigkeit nicht mehr beibehalten, weil sie in zweifelhaften Fällen nicht mehr zur Bestimmung des wahren Molecullargewichtes dienen könnte. Diese Annahme scheint uns jedoch wenig wahrscheinlich, da die Erniedrigungscoëfficienten des Kyanmethins mit der Lösung veränderlich sind, ein Maximum bei dem Gehalt von 1.6—2 g in 100 Theilen Wasser bieten und dann eine fortschreitende Abnahme zeigen. Würde die Unregelmässigkeit von dem Bestehen einer zusammengesetzteren Molekel in Lösung herrühren, so müsste dem Maximum

---

[1]) Die Dampfdichte des Kyanmethins war bis jetzt nicht bestimmt worden; wir fanden die Zahl 4.16, während die für die Formel $(CH_3CN)_3$ berechnete 4.25 ist. Wie man aus der beigefügten Tabelle sieht, würde die moleculare Erniedrigung mindestens eine doppelte Formel verlangen.

No.	Name der Verbindung	Lösungsmittel	Concentration, d. h. Gewicht der in 100 Th. Lösung enthalt. Substanzmenge	Erniedrigung des Gefrierpunktes Grad	Erniedrigungscoëfficient	Moleculare Erniedrigung	Formel
1	Aldehyd	Wasser	0.779	0.32	0.4107	18.07	C_2H_4O
2	»	»	3.229	1.38	0.4274	18.81	»
3	»	»	3.249	1.39	0.4279	18.83	»
4	»	»	9.887	4.32	0.4369	19.22	»
5	Paraldehyd	»	2.469	0.36	0.1458	19.24	$(C_2H_4O)_3$
6	»	»	4.957	0.75	0.1513	19.97	»
7	Acetonitril	»	2.952	1.28	0.4336	17.78	$CH_3 . CN$
8	»	»	7.824	3.30	0.4216	17.28	»
9	»	»	2.489	1.13	0.4539	18.61	»
10	Kyanmethin . . .	»	0.6553	0.04	0.0610	—	—
11	»	»	0.6651	0.04	0.0601	—	—
12	»	»	1.1095	0.07	0.0631	—	—
13	»	»	1.6528	0.13	0.0786	9.67	$(CH_3 . CN)_3$
14	»	»	2.1684	0.16	0.0738	—	—
15	»	»	3.7103	0.26	0.0701	—	—
16	»	»	4.1646	0.28	0.0672	—	—
17	»	»	7.6970	0.42	0.0546	—	—
18	»	»	13.8540	0.64	0.0461	5.67	$(CH_3 . CN)_3$
19	»	Essigsäure	1.342	0.26	0.1937	23.68	»
20	Cyanamid	Wasser	0.9803	0.38	0.3876	16.28	CN_2H_2
21	Dicyandiamid . .	»	1.570	0.29	0.1850	15.54	$(CN_2H_2)_2$
22	Lapacho-Säure . .	Benzol	1.096	0.21	0.1916	46.37	$C_{15}H_{14}O_3$
23	Lapachon	»	1.796	0.32	0.1781	43.10	$C_{15}H_{14}O_3$
24	Pikrotoxin	Essigsäure	0.9926	0.18	0.1813	109.14 43.15	$C_{30}H_{34}O_{13}$ $C_{12}H_{14}O_5$
25	»	»	1.046	0.19	0.1816	109.32 43.22	$C_{30}H_{34}O_{13}$ $C_{12}H_{14}O_5$
26	Pikrotoxidhydrat	»	1.0339	0.15	0.1451	44.98	$C_{15}H_{18}O_7$
27	»	»	1.2106	0.16	0.1322	40.98	»
28	Santonid	Benzol	2.182	0.42	0.1925	47.36	$C_{15}H_{18}O_3$

der Verdünnung ein Maximum der Erniedrigung entsprechen, was unsere Versuche nicht ergeben haben. Thatsächlich bleibt es jedoch, dass bei alleiniger Berücksichtigung des Erniedrigungspunkts man dem Kyanmethin die Formeln: $(CH_3CN)_6$, $(CH_3CN)_7$ oder $(CH_3CN)_9$ zuschreiben müsste, welche mit der Dampfdichte und dem chemischen Verhalten dieses Körpers im Widerspruch stehen.

Was die anderen von uns untersuchten Körper anbelangt, so ist zu bemerken, dass die Zahlen, welche mit der Lapachosäure und dem Lapachon erhalten wurden, keine Argumente gegen die Raoult'sche Regel abgeben können, da die von dem einen von uns vertretene Ansicht, dass das Lapachon ein Polymeres der Lapachosäure sei, nicht genügend erwiesen ist. Beim Pikrotoxin ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass es sich um ein Gemenge oder eine sehr lose Verbindung handle, die durch blosses Umkrystallisiren schon gesprengt werden kann, da, obwohl die Untersuchungen von Paternò und Oglialoro von Schmidt und Löwenhardt[1]) bestätigt wurden, trotzdem die von Barth und Kretschy gefundene Thatsache nicht zu läugnen ist, dass, wenn auch das Pikrotoxin ein einheitlicher Körper ist, derselbe doch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und Benzol zerlegt werden kann. Die bei dieser Verbindung erhaltenen Resultate können somit nicht gegen die Raoult'sche Regel geltend gemacht werden. Es bleibt daher sicher, dass in vielen Fällen diese Regel, namentlich hinsichtlich der Ermittelung der Moleculargewichte, sich mit grosser Genauigkeit bewahrheitet.

Wir werden unsere Versuche fortsetzen und werden dieselben zur Lösung jener Fragen aus der organischen Chemie verwenden, welche Verbindungen betreffen, die von uns studirt werden oder untersucht worden sind; wir hoffen, dass unsere und Raoult's Bemühungen dazu beitragen werden, diese Regel immer mehr zu befestigen, da dieselbe dazu berufen scheint, der organischen Chemie grosse Dienste zu leisten.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 817.

534. Eug. Lellmann: Nachtrag zu den krystallographischen Mittheilungen über α-Nitro-β-acetnaphtalid und Orthonitrobenzylanilin.

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Wunsch des Hrn. Prof. C. Klein in Göttingen theile ich mit, dass die von demselben mir zur Verfügung gestellten krystallographischen Notizen über

1. α-Nitro-β-acetnaphtalid [1]) den Untersuchungen des Hrn. Dr. Rischbieth entnommen sind, und dass die Angaben über

2. Orthonitrobenzylanilin [2]) von Hrn. Dr. Rinne herrühren.

---

535. Th. Rosenbladt: Ueber salpetrigsaure Doppelsalze des Cäsiums und Rubidiums.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei Versuchen, die ich anstellte, um für die Verbindungen des Cäsiums und Rubidiums eine sichere Reaction auf analytischem Wege zu erzielen, gelang es mir, die höchst interessanten Verbindungen des salpetrigsauren Cobaltoxyds mit salpetrigsaurem Cäsiumoxyd und salpetrigsaurem Rubidiumoxyd darzustellen.

Diese Salze lassen sich aus jeder Cäsium- oder Rubidiumverbindung durch folgendes Verfahren herstellen: Gleiche Theile salpetersauren Cobalts und essigsauren Natrons werden in 15 Theilen Wasser gelöst, gekocht, filtrirt, nach dem Abkühlen wird (20 pCt.) Essigsäure zugesetzt und dann eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Natron zugeträufelt, bis die Flüssigkeit eine orange Färbung angenommen hat, worauf dieselbe nach einiger Zeit wieder filtrirt wird. Zu der einen Hälfte dieser Flüssigkeit wird eine Lösung eines Cäsiumsalzes und zu der anderen Hälfte eine Rubidiumsalzlösung zugesetzt, worauf die so entstandenen Lösungen durchgeschüttelt werden müssen. Die Gemische trüben sich, und nach einiger Zeit erhält man Niederschläge der Doppelsalze des Cäsiums und des Rubidiums; diese werden gesammelt, ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und entsprechen dann der Formel:

$3\,CsNO_2 + Co(NO_2)_3 + H_2O$ und $3\,RbNO_2 + Co(NO_2)_3 + H_2O$.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 805.

[2]) Diese Berichte XIX, 1607.

Selbstverständlich muss bei dieser Reaction obenerwähnte Cobaltlösung stets im Ueberschuss vorhanden sein; nur dann wird ein Niederschlag von gleicher Zusammensetzung erhalten.

Die Doppelsalze haben eine citronengelbe Farbe, sind krystallinisch und verhalten sich zu gewissen Reagentien wie die Fischer'sche Kaliverbindung, nur zeichnen sie sich ganz besonders durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Das Cäsiumsalz löst sich in 20100 Theilen Wasser von 17°C., das Rubidiumsalz in 19800 Theilen Wasser, folglich sind diese Doppelsalze etwa 10 mal schwerer löslich als die Platindoppelsalze des Cäsiums und Rubidiums; auch im Vergleiche zu den anderen bekannten Doppelsalzen dieser seltenen Alkalien können die von mir dargestellten salpetrigsauren Doppelsalze als die schwerlöslichsten bezeichnet werden.

Diese salpetrigsauren Doppelsalze habe ich folgendermassen analysirt: Ich schüttete, um das chemisch gebundene Wasser zu bestimmen, eine gewogene Quantität eines dieser Doppelsalze in ein Porcellanschiffchen und brachte dieses in eine trockene Verbrennungsröhre, in welcher eine vorher durch Wasserstoff reducirte Kupferspirale sich befand, unter. Das eine Ende dieser Röhre war mit einem Trockenapparat in Verbindung, während das andere Ende mit einem gewogenen Chlorcalciumrohr und einem Aspirator verbunden war. Das Glasrohr befand sich auf einem Verbrennungsofen. Nachdem ich den Apparat in solcher Weise hergerichtet und auf luftdichten Schluss geprüft hatte, wurde die Kupferspirale bis zum Glühen erhitzt, worauf dann eine allmählige Erhitzung des Porcellanschiffchens ebenfalls vorgenommen wurde, nun wurde längere Zeit hindurch trockene Luft durch den ganzen Apparat mittels des Aspirators gesaugt. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres ist gleich dem Wassergehalt der zu untersuchenden Substanz.

Der Rückstand des Porcellanschiffchens wurde in Wasser aufgenommen, etwas Barytwasser zugesetzt, aufgekocht, das ausgeschiedene Cobaltoxydhydrat auf einem Filtrum gesammelt und hinreichend ausgewaschen. Zum Filtrat wird unter Erwärmen in kleinen Quantitäten verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis sämmtliche salpetrige Säure verdrängt ist und die Flüssigkeit eine schwachsaure Reaction angenommen. Diese Flüssigkeit wird wiederum filtrirt und dann in einem vorher gewogenen Platintiegel vorsichtig auf einem Wasserbade bis zur Trockene eingedampft, geglüht, mit kohlensaurer Ammonlösung befeuchtet und wiederum geglüht. Die Gewichtszunahme des Platintiegels repräsentirt das schwefelsaure Alkali des Doppelsalzes. Schwefelsaures Cäsium mit 0.7348 und schwefelsaures Rubidium mit 0.64008 multiplicirt ergiebt die betreffenden Metalle.

Das erhaltene Cobaltoxyd wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, etwas schwefelsaures Ammon und Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, dann diese Lösung der Elektrolyse unterworfen. Die Gewichtszunahme der vorher gewogenen Elektrode ist gleich dem Gewichte des metallischen Cobalts der zu untersuchenden Substanz.

Die salpetrige Säure habe ich in diesen Doppelsalzen nach einer neuen Methode bestimmt, welche mir erlaubt, gleichzeitig in einer und derselben Portion sowohl die salpetrige als auch die Salpetersäure nachzuweisen. Diese Methode habe ich ausgearbeitet und angewendet, um mich zu überzeugen, ob nicht etwa ein aliquoter Theil der Basis dieser Doppelsalze an Salpetersäure gebunden ist, wie es einige Chemiker für die Fischer'sche Kaliverbindung glauben annehmen zu dürfen.

Es wurden 0.5 g der Cäsiumverbindung mit etwas Wasser und Barythydrat versetzt, aufgekocht und der überschüssige Baryt darauf bei Erwärmung durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit in ein Maasskölbchen von 50 ccm filtrirt und bis zur Marke nachgefüllt; jede 10 ccm dieser Lösung entsprechen 0.1 g des Doppelsalzes. Ein Kölbchen von 50 ccm Inhalt mit breiter Oeffnung wird nun mit 10 ccm obiger salpetrige Säure enthaltender Lösung beschickt und mit einem dreifach durchbohrten Gummikork geschlossen. Durch die eine der Oeffnungen des Gummikorks geht ein knieförmig gebogenes, bis zum Boden des Kölbchens reichendes Glasröhrchen, welches mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung steht; in der zweiten Oeffnung ist ein mit einem Krahn versehenes Trichterrohr angebracht, während sich in der dritten Oeffnung ein Gasableitungsrohr befindet; letzteres ist mit einem kleinen, mit Kalilauge gefüllten Gasometer, der in einer mit Kalilauge gefüllten Wanne steht, in Verbindung gebracht. Das Kölbchen wird an einem Stativ befestigt und steht auf einem Drahtnetz, um ein gleichmässiges Erwärmen zu ermöglichen. Nachdem der Apparat zusammengesetzt, wird er auf luftdichten Schluss geprüft, durch das Trichterrohr werden 2 ccm concentrirter Chlorammonlösung in das Kölbchen gebracht, die Luft in selbigem durch luftfreie Kohlensäure ersetzt, worauf allmählig bis zum Sieden erhitzt wird, und zwar so lange, bis sich kein Gas mehr entwickelt. Das salpetrigsaure Salz im Kölbchen ist nunmehr nach der Gleichung:

$$Ba(NO_2)_2 + CsNO_2 + 3NH_4Cl = BaCl_2 + CsCl + 6H_2O + 6N$$

umgesetzt. Jetzt wird wieder längere Zeit hindurch Kohlensäure durch das Kölbchen geleitet, um den etwa restirenden Stickstoff zu verdrängen. Nachdem aller Stickstoff sich im Gasometer gesammelt hat und des Volumen desselben constant bleibt, wird er, wie bekannt, in ein Eudiometer umgefüllt und aus dem Volumen des Stickstoffs

unter Berücksichtigung der Temperatur und des Barometerstandes das Gewicht desselben nach folgender bekannten Formel berechnet:

$$G = \frac{l'(b - w)}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)} \cdot g$$

Hierbei ist:

G = das gesuchte Gewicht,
l' = das gemessene Volum in ccm,
b = der Barometerstand in mm,
t = Temperatur des Wassers,
w = die Spannung des Wasserdampfes für t in mm,
g = das Gewicht eines ccm-Gases in g;
für Stickstoff ist g = 0.0012546.

Wie aus obiger Gleichung zu ersehen, erhält man bei Anwendung dieser Methode doppelt so viel Stickstoff, als die salpetrige Säure der zu untersuchenden Substanz es verlangt; dieser Umstand muss natürlich bei der Bestimmung der salpetrigen Säure in Betracht gezogen werden.

Bevor ich diese Methode zu den Bestimmungen der salpetrigen Säure angewendet, habe ich mehrere Bestimmungen an salpetrigsaurem Silber und Blei vorgenommen und erhielt stets nach dieser Methode Resultate, welche immer fast den theoretischen Gehalt an salpetriger Säure in diesen Verbindungen angaben. Salpetrigsaures Silber 0.1 g gab 30.9 ccm; salpetrigsaures Blei gab 32.0 ccm Stickstoff; 0.1 g des salpetrigsauren Cäsiumdoppelsalzes giebt 17.9 ccm und das Rubidiumdoppelsalz (0.1 g) 22 ccm Stickstoff.

Den Inhalt des Kölbchens habe ich mit Schwefelsäure und Eisenvitriol, Brucin und schwefelsaurem Anilin auf Salpetersäure geprüft, durch das Ausbleiben der charakteristischen Färbung dieser Gemische habe ich mich von der Abwesenheit der Salpetersäure überzeugt. Wenn ich aber in das Kölbchen Chlorammonlösung, salpetersaures Kali und ein salpetrigsaures Salz brachte und die salpetrige Säure nach meiner Methode bestimmte, konnte ich immer Salpetersäure im Rückstande des Kölbchens nachweisen und diese nach der Methode von Schlösing oder Tiemann ebenfalls bestimmen. Durch Combination dieser beiden Methoden ist also die Möglichkeit geboten, sowohl salpetrige Säure als auch Salpetersäure, wenn sie zusammen in einer Verbindung oder Substanz vorkommen, zu bestimmen, was mit den bis jetzt bekannten Methoden nicht errreicht werden konnte. Die von mir dargestellten Doppelsalze habe ich, wie oben erwähnt, analysirt und fand dabei in 100 Theilen Cäsiumsalzes: 52.99 pCt. Cäsiummetall, 7.80 pCt. Cobaltmetall, 11.19 pCt. Stickstoff und 2.39 pCt. Wasser; im Rubidiumsalz: 42.0 pCt. Rubidiummetall, 9.60 pCt. Cobalt-

metall, 13.77 pCt. Stickstoff und 2.94 pCt. Wasser. Aus diesen Zahlen habe ich für diese Doppelsalze die früher erwähnten chemischen Formen berechnet.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch hinzufügen, dass auch Thallium ebenso wie Kalium, Cäsium und Rubidium mit salpetrigsaurem Cobaltoxyd ein Doppelsalz bildet. Dieses Salz ist krystallinisch, hat eine zinnoberrothe Farbe und löst sich in 23810 Theilen Wasser von 17°C., während die Fischer'sche Kaliverbindung in 1120 Theilen löslich ist.

Diese Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium des St. Petersburger Berg-Instituts ausgeführt worden.

St. Petersburg, den 29. August 1886.

---

536. Th. Rosenbladt: Ueber die Löslichkeit einiger Goldverbindungen.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Dissertation (1872) über einige Goldverbindungen hatte ich unter Anderem auch die Doppelsalze von Chlorcäsium und Chlorrubidium mit Goldchlorid beschrieben. Aus Mangel einer Methode jedoch, welche mit kleinen Quantitäten Materials die Löslichkeit dieser Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen ermöglicht, hatte ich die dargestellten Salze nur als in Wasser löslich bezeichnet.

Gegenwärtig bin ich durch die höchst bequeme Methode von W. F. Alexejew in den Stand gesetzt, die Löslichkeit obengenannter Doppelsalze zu untersuchen, und gleichzeitig habe ich diese Bestimmungen auch auf die Doppelsalze des Lithiums, Natriums und Kaliums ausgedehnt, um in dieser Beziehung ein vollständiges Bild der ganzen Gruppe zu erhalten.

Die erhaltenen Resultate habe ich graphisch dargestellt, und zwar habe ich die Abscisse mit der Sättigungstemperatur und die Ordinate mit dem Procentgehalte der Lösungen an Goldsalz in wasserfreiem Zustande vermerkt. Durch die Vereinigung der Ordinaten erhielt ich für die Natrium- und Cäsiumverbindungen Curven, für Lithium-, Kalium- und Rubidiumverbindungen gerade Linien.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden folgendermaassen ausgeführt: Ein dünnwandiges Glasrohr von 0.7 cm Durchmesser und 6 cm Länge wurde an einem Ende zugeschmolzen, in einem Abstande von etwa 5 cm vom zugeschmolzenen Ende ausgezogen, und zwar bis zu einer Verengerung von 3 mm. Solcher Röhrchen verfertigte ich mehrere, ebenso auch kleine langhalsige Trichterchen zum Füllen dieser Röhrchen.

Eines dieser vollständig trockenen Röhrchen wurde gewogen, durch ein Trichterchen Substanz hineingeschüttet (0.3 bis 2.5 g) und wieder gewogen, darauf durch ein anderes Trichterchen destillirtes Wasser (1 bis 3 ccm) hinzugegossen und das Röhrchen an der verengten Stelle zugeschmolzen; beide Theile des Röhrchens nebst Inhalt werden wiederum gewogen. Aus diesen Daten lässt sich der Procentgehalt des Inhaltes des Röhrchens berechnen. Dieses Röhrchen wird dann am Quecksilberreservoir eines genauen Thermometers befestigt und in ein Wasserbad getaucht. Das Wasserbad (Becherglas) wird allmählich erwärmt, das Thermometer nebst Röhrchen von Zeit zu Zeit herausgenommen, geschüttelt, wiederum ins Wasserbad gebracht und diese Manipulation so lange fortgesetzt, bis die Substanz im Röhrchen bis auf ein Krystallfragment sich gelöst hat, worauf das Erwärmen des Wasserbades eingestellt wird. Während der Abkühlung des Wasserbades wird im Momente, wo durch neue Krystallbildung das oben angeführte Krystallfragment sich zu vergrössern beginnt, der Thermometerstand abgelesen und notirt. Den Thermometerstand beim Eintritt der Krystallbildung nenne ich Sättigungstemperatur. Um genaue Resultate zu erhalten, müssen an ein und demselben Röhrchen mehrere Bestimmungen gemacht werden. Selbstverständlich muss, um ein klares Bild über das Löslichkeitsverhältniss bei verschiedenen Temperaturen zu erhalten, an mehreren Röhrchen mit verschiedenem Procentgehalte an Substanz das oben angegebene Verfahren ausgeführt werden.

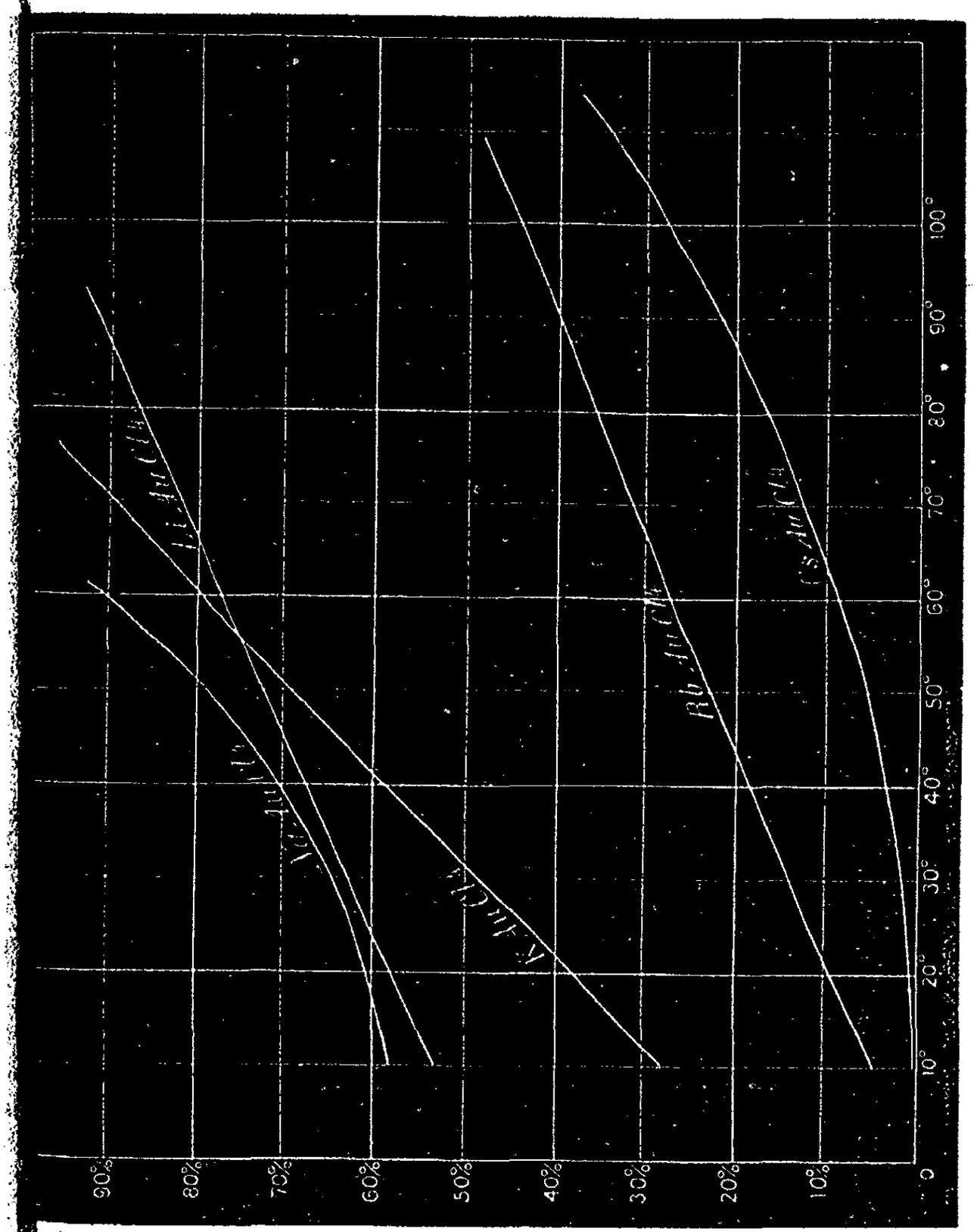
Dieser Methode könnte der Vorwurf gemacht werden, dass bei Ausführung derselben sich übersättigte Lösungen bilden, welche auf die Genauigkeit der Resultate einwirken. Ich habe mich aber vielfach überzeugt, dass bei Einhaltung obiger Bedingungen (Zurücklassung eines Krystallfragments) stets gleiche Resultate erhalten werden, so dass bei meinen Untersuchungen dieser Vorwurf unberechtigt erscheint.

Die Präparate zu meinen Untersuchungen habe ich erhalten durch Krystallisation wässeriger Lösungen von Chlorlithium, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorrubidium und Chlorcäsium in äquivalentem Verhältnisse mit fast neutraler Goldchloridlösung. Die erhaltenen Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, aufgelöst, eingedampft und durch gestörte Krystallisation nochmals umkrystallisirt; zuerst über Schwefelsäure und dann bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Beiläufig erwähne ich, dass die Krystalle des Chlorcäsiumgoldchlorids und des Chlorrubidiumgoldchlorids zum monoklinen System gehören und namentlich das Rubidiumsalz gut ausgebildete Krystalle liefert. Das Rubidiumdoppelsalz ist in 95 procentigem Alkohol verhältnissmässig leicht löslich, wärend das Cäsiumsalz wenig löslich ist und sich dabei merklich zersetzt unter Abscheidung von Gold.

Die Resultate meiner Untersuchungen nach oben beschriebener Methode sind aus beifolgender Tabelle und Tafel zu ersehen.

100 Gewichtstheile Lösung enthalten wasserfreie Doppelsalze:

bei:	10° C.	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100° C.
$NaAuCl_4$	58.2	60.2	64.0	69.4	77.5	90.0	—	—	—	—
$LiAuCl_4$	53.1	57.7	62.5	67.3	72.0	76.4	81.0	85.7	—	—
$KAuCl_4$	27.7	38.2	48.7	59.2	70.0	80.2	—	—	—	—
$RbAuCl_4$	4.6	9.0	13.4	17.7	22.2	26.6	31.0	35.3	39.7	44.2
$CsAuCl_4$	0.5	0.8	1.7	3.2	5.4	8.2	12.0	16.3	21.7	27.5



Wirft man nur einen oberflächlichen Blick auf diese Tafel, so fällt es gleich auf, dass die Löslichkeit der Doppelsalze, mit Ausnahme des Lithiumsalzes, sich umgekehrt proportional verhält zu den Atomgewichten der Salze; das Lithiumdoppelsalz allein nimmt hierbei, wie überhaupt, eine Sonderstellung in dieser Gruppe ein.

Die Analyse dieser Doppelsalze bietet keine Schwierigkeiten; ich will sie hier in aller Kürze anführen: Eine gewogene Quantität des Doppelsalzes wird in Wasser gelöst, das Gold als Schwefelgold gefällt, nach dem Auswaschen getrocknet, geglüht und als metallisches Gold gewogen. Zum Filtrate wird arsenige Säure, um Schwefelwasserstoff zu binden, zugesetzt, das Schwefelarsen abfiltrirt und ausgewaschen; diese Lösung wird mit einer hinreichenden Quantität salpetersauren Silbers versetzt, das erhaltene Chlorsilber abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Aus diesem Filtrate wird die arsenige Säure mit Schwefelwasserstoff gefällt und aus der erhaltenen Flüssigkeit der Schwefelwasserstoff und die Salpetersäure mit Schwefelsäure verdrängt; die restirende schwefelsaure Salzlösung wird in einem gewogenen Platintiegel eingedampft, geglüht, durch Befeuchten mit kohlensaurer Ammonlösung und durch abermaliges Glühen in neutrales schwefelsaures Salz verwandelt. Aus diesen Daten wird die chemische Formel berechnet und aus der Differenz das chemisch gebundene Wasser erhalten. Die Doppelsalze des Cäsium- und Rubidiumgoldchlorids verlieren über Schwefelsäure getrocknet fast vollständig ihr Krystallwasser.

Diese Bestimmungen sind im chemischen Laboratorium des St. Petersburger Berginstituts ausgeführt worden.

St. Petersburg, den 29. August 1886.

---

537. A. K. Dambergis: Analyse der Mineralquellen auf den griechischen Inseln Aegina und Andros.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Diese beiden Inseln, die zu den sogenannten Cykladen gehören, sind von der Natur mit Mineralquellen ausgestattet worden, deren Wasser ich im Auftrage der griechischen Regierung an Ort und Stelle gesammelt und im chemischen Laboratorium der Königlichen Kriegsakademie einer Analyse unterworfen habe.

Und zwar befinden sich die Mineralquellen auf der Insel Aegina am nordöstlichen Ufer der Insel, anderthalb Stunden entfernt von der

Stadt Aegina und eine Viertelstunde vom Dorfe Vathi. Ihre heilsamen Eigenschaften müssen von Alters her schon bekannt gewesen sein, wie die vielen in den umliegenden Felsen eingehauenen Badewannen es bezeugen, und heutzutage werden dieselben gegen rheumatische, gichtische und scrofulose Exsudate benutzt.

Das Wasser entspringt aus Spalten kalkhaltiger Felsen. Dieser Spalten giebt es mehrere, von denen die einen sich am Ufer, andere im Meere selbst befinden.

Von den am Ufer sich befindenden Quellen sind zwei die wichtigsten und liegen $^1/_2$ m über dem Meeresspiegel, aus denselben quillt warmes Wasser, das sich in das nahegelegene Meer ergiesst und dessen gewöhnlichen Wärmegrad erhöht. Diese Gewässer entspringen sprudelnd und sind klar, die mit denselben sich ablösenden Gase sind sehr gering und steigen wie Blasen auf.

Das Wasser beider Quellen ist farb- und geruchlos, hat einen salzigen Geschmack, eine Temperatur von 26° C; das specifische Gewicht ist 1.009635 (12°), seine Reaction schwach alkalisch. Wenn das Wasser beider Quellen verdunstet, bildet sich derselbe feste Rückstand, und vermischt mit den gewöhnlichen Reagentien der Gewässer erzeugt es dieselben Reactionen, woraus erhellt, dass diese Gewässer aus einer und derselben Urquelle herstammen, die sich in den höheren Schichten des Gesteins verzweigt und ihr Wasser aus verschiedenen Spalten der umliegenden kalkhaltigen Felsen fliessen lässt.

Die qualitative und quantitative Analyse ergab als allgemeines Resultat, dass 10000 ccm Wasser enthalten:

a) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Calciumsulfat	12.3757 g
Natriumcarbonat	4.2400 g
Natriumchlorid	84.0915 g
Kaliumchlorid	1.9455 g
Magnesiumbromid	0.3050 g
Magnesiumchlorid	15.4679 g
Calciumcarbonat	0.8501 g
Magnesiumcarbonat	3.4391 g
Ferrocarbonat	0.0160 g
Thonerde	0.0200 g
Kieselsäure	0.1600 g
Summe der festen Bestandtheile	122.9108 g
Kohlensäure der Bicarbonate	4.1004 g
Völlig freie Kohlensäure	1.4150 g
Summe aller Bestandtheile	128.4262 g

b) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Strontianerde, geringe Spur.
Fluor, geringe Spur.
Jod, Spur.
Salpetersäure, Spur.
Ammoniak, Spur.
Phosphorsäure, Spur.
Lithiumoxyd, geringe Spur.
Organische Substanzen, Spur.

Auf der Insel Andros befindet sich die Quelle des Mineralwassers im Dorfe »Apökia«, ¾ Stunden weit von der Stadt Andros. Dieses Wasser ist berühmt betreffs der Heilung von Harnconcrementen, d. h. Nieren- und Blasensteinen. Die Aerzte haben vorzügliche Resultate nach einem eine Zeit lang fortgesetzten Genusse dieses Wassers bemerkt.

Dieses Wasser ist ein farb- und geruchloses Quellwasser, hat einen angenehmen Geschmack und eine mässige Temperatur. Sein specifisches Gewicht fand sich gleich 1.0001525 (14°), es hat eine schwache alkalische Reaction, und die qualitative und quantitative Analyse hat gezeigt, dass dieses Wasser dem Wasser von Evian in der Schweiz gleich ist. Es enthält in 10000 ccm die folgenden Bestandtheile:

a) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Natriumcarbonat	0.12046 g
Calciumcarbonat	0.83000 g
Magnesiumcarbonat	0.25140 g
Calciumsulfat	0.24010 g
Natriumchlorid	1.11996 g
Kaliumchlorid	0.09586 g
Magnesiumchlorid	0.18192 g
Thonerde	0.06000 g
Kieselsäure	0.14400 g
Summe der festen Bestandtheile	3.04370 g
Kohlensäure der Bicarbonate . .	0.54680 g
Völlig freie Kohlensäure	0.15640 g
Summe aller Bestandtheile	3.74690 g

b) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Ferrocarbonat, Spur.
Ammoniak, geringe Spur.
Salpetersäure, geringe Spur.
Phosphorsäure, Spur.
Organische Substanzen, Spur.

538. Peter Klason: Ueber die durch Inversion von Lichenin entstehende Zuckerart.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit hat R. W. Bauer (Journal f. pr. Chemie 1886, S. 46) gezeigt, dass durch Inversion von Lichenin Dextrose entsteht.

Ich möchte hierzu bemerken, dass ich schon vor 8 Jahren (Lunds Fysiografiska Sällskaps Minnesskrift 1878, S. 61) dasselbe gezeigt habe. Meine Versuche über die Reindarstellung der durch Inversion von Lichenin entstehenden Zuckerart wurden dadurch veranlasst, dass zu der Zeit in Schweden verschiedene, in Norrland viel verbreitete Lebermoose zur Alkoholdarstellung benutzt wurden. Wenigstens wurden Versuche in grösserem Maassstabe angestellt. Durch Untersuchungen von Stenberg (Öfversigt of k. Vet. akad. Förhandlingar 1868, S. 17) wurde nämlich dargethan, dass nicht nur das Lichenin, sondern auch die Cellulose der Lebermoose leicht durch Kochen mit Säuren in gährungsfähigen Zucker verwandelt werden konnte. Stenberg verzichtete auf die Reindarstellung der Zuckerart und nahm sie ohne weiteres als Dextrose an. Bei meinen diesbezüglichen Experimenten mit Lichenin gelang es mir nach vielen vergeblichen Versuchen die durch Inversion entstehende Zuckerart in krystallisirter, reiner Form zu erhalten, und die Zuckerart wurde durch Polarisation als Dextrose erkannt. Zu weiterer Identificirung stellte ich auch durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure darauf die krystallisirte Dextrosetetrasulfonsäure dar. Da bei der Inversion von Lichenin, wenn die Operation gut gelungen war, sehr wenig Mutterlauge entstand, schien mir auch die Annahme geboten, dass Dextrose die einzige bei Inversion von Lichenin entstehende Zuckerart ist.

---

539. Gerhard Krüss: Ueber die Oxyde des Goldes.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 2. Octbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ein flüchtiger Blick auf die Geschichte des Goldes und seiner Verbindungen zeigt uns schon die Unzulänglichkeit unserer Kenntnisse über dieses Element. Seit Mitte des Jahrhunderts haben nur wenige Arbeiten, unter denen die von J. Thomson[1]) und P. Schottländer[2]) hervorzuheben sind, eingehendere Mittheilungen über Goldverbindungen

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 13, 337.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 217, 341.

gebracht, während ältere Arbeiten manche unrichtige Angaben enthalten, wie nachfolgende Untersuchung zeigen wird. Es ist deshalb wohl berechtigt, wenn Forscher wie Mendelejeff, Ostwald, sowie das Lehrbuch von Gmelin-Kraut wiederholt zur erneuten Untersuchung der Goldverbindungen aufforderten, denn das Studium dieses Elementes hat nicht allein wie das des Silbers und Kupfers an und für sich Interesse, um die Beziehungen dieser drei Elemente, ihre Zusammengehörigkeit immer mehr darzuthun, sondern auch deshalb, weil das Gold zu den Elementen der achten Gruppe des natürlichen Systemes, den Platinmetallen in sehr nahen Beziehungen steht. Folgende Zeilen sollen an diesem Orte über die Oxyde des Goldes einstweilen in Kürze Näheres berichten, während eine ausführlichere Abhandlung hierüber sich in Liebig's Annalen im Druck befindet.

In Gmelin-Kraut's Lehrbuch der anorganischen Chemie[1]) sind als Oxyde des Goldes aufgeführt: das Goldoxydul Au_2O, das Goldoxydoxydul Au_3O_2, ein purpurnes Goldoxyd von unbekannter Zusammensetzung, das Goldoxyd Au_2O_3, Goldhyperoxyd Au_2O_4 und die Goldsäure Au_2O_5. Die folgenden Versuche zeigen, dass die Angaben über die Existenz dreier Goldoxyde unrichtig sind, dass wir im Ganzen nicht sechs, sondern nur drei Oxyde des Goldes kennen.

Aurooxyd.

Es wurden alle zur Darstelluug des Goldoxydules, des Aurooxydul, angegebenen Methoden einer eingehenderen Prüfung unterzogen, wobei es sich herausstellte, dass keine derselben ein reines Product liefert, dass jedoch die Existenz eines Aurooxydes nicht angezweifelt werden kann.

Berzelius[2]) zerlegte bei 210° Aurichlorid in Chlor und Aurochlorid und zersetzte dieses durch verdünnte Kalilauge; ein auf diese Weise erhaltenes Goldoxydul ist immer goldhaltig. Ebenso wenig gelang es mir, diese Verunreinigung auszuschliessen, wenn ich nach Figuier[3]) die Zersetzung des Goldchlorides bei 150° vornahm. Eine zweite Methode Figuier's — Zersetzung neutraler Goldchloridlösung durch Mercuronitrat — lieferte selbst unter den von Figuier angegebenen Versuchsbedingungen stets quecksilberhaltige Niederschläge. Die diesbezüglichen Daten sind wie alle anderen analytischen Belege in der ausführlichen Abhandlung in den Annalen enthalten.

Ein ferneres Verfahren zur Darstellung von Aurooxyd besteht nach Figuier darin, dass neutrale Aurichloridlösung oder wässeriges Goldoxydkalium durch längeres Kochen mit Kalium-, Natrium-Hydroxyd

---

[1]) Gmelin-Kraut, 3, 1007—1012.
[2]) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 7, 43.
[3]) Gay-Lussac's Ann. d. Chem. [3] 11, 340.

oder Carbonat in Goldoxydul und die Goldsäure[1]) zersetzt wird. Diese Producte zeigten bei der Analyse wechselnde Zusammensetzung, zum Theil bestanden sie aus Gemischen von Aurooxyd und metallischem Gold, zum Theil enthielten sie mehr Sauerstoff als dem Goldoxydul entspricht. Sehr unreines, goldhaltiges Aurooxyd erhält man nach der zuletzt von Figuier angegebenen Methode[2]), wenn man Goldtrichloridlösung mit den alkalischen Lösungen von essigsaurem, citronensaurem oder weinsaurem Kalium kocht.

Hieraus ersieht man, dass nach keiner der bekannten Methoden ein reines Goldoxydul erhalten werden kann. Um die wahren Eigenschaften dieses Körpers kennen zu lernen, war es deshalb erwünscht, das Aurooxyd rein darzustellen, was durch folgende Beobachtungen ermöglicht wurde.

Die Golddoppelbromide werden, wie schon P. Schottländer[3]) hervorhebt, bei Behandlung mit schwefliger Säure in wässeriger Lösung nicht gleich den Chlorverbindungen sofort, sondern erst nach einiger Zeit zu Gold reducirt. Aus einigen Versuchen mit titrirter schwefliger Säure ersah ich dann, dass, wenn man die Reduction bei ungefähr 0° vornimmt und mit derselben fortfährt bis die letzte Spur der intensiv rothen Farbe der Auribromidverbindungen verschwunden ist, man genau zwei Drittel der zur vollständigen Reduction des Oxydes zu Metall erforderlichen Menge von schwefliger Säure verbraucht hat. Man erhält auf diese Weise also farblose, in Wasser lösliche Verbindungen des Aurobromides, welche sich in eiskalter Lösung unzersetzt erhalten. Diese werden dann durch Kalilauge unter Erwärmen zersetzt, und es fallen verhältnissmässig grosse Mengen von Aurohydroxyd aus.

Das Aurooxyd ist im feuchten Zustande dunkelviolett, wird jedoch beim Trocknen über Phosphorpentoxyd grauviolett. Frisch gefällt, geht es in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe in Lösung, welche bräunlich fluorescirt. Da das Goldoxydul in heissem Wasser nicht löslich ist, so kann es aus seiner Lösung durch Kochen gefällt werden. Bemerkenswerth ist, dass die Aurooxydlösung ein wohl charakterisirtes Absorptionsspectrum besitzt, welches einen Streifen um $\lambda = 587.0$ aufweist. In Aetzalkalien löst sich frischgefälltes Aurohydroxyd in geringem Maasse; durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure wird es in metallisches Gold und die entsprechenden Auriverbindungen verwandelt; gegen andern Säuren und Lösungsmittel verhält es sich passiv. Beim Erhitzen bis auf ca. 200° verliert das Aurohydroxyd nur hydratisches Wasser, während der Sauerstoff erst bei höherer Temperatur zu entweichen beginnt. Beim Erhitzen bis auf ca. 200° verliert das Auro-

---

[1]) Diese existirt, wie unten gezeigt werden soll, gar nicht.
[2]) Gay-Lussac's Ann. d. Chem. [3] 11, 344.
[3]) loc. cit.

hydroxyd nur hydratisches Wasser, während der Sauerstoff erst bei höherer Temperatur zu entweichen beginnt. Beim Erhitzen auf ungefähr 250° lässt Aurooxyd reines Metall zurück.

Auroaurioxyd.

Die einzige zur Darstellung von Goldoxydoxydul in Gmelin-Kraut's Lehrbuch angegebene Methode rührt von Prat her[1]). Prat behandelte Gold mit Königswasser, welches überschüssige Salzsäure enthielt, und zwar mit nur so viel, dass noch ein Theil des Metalles ungelöst zurückblieb. Die erhaltene Goldlösung wurde unter gelindem Erwärmen durch primäres Kaliumcarbonat zersetzt; mit den erhaltenen Producten führte er zwei Sauerstoffbestimmungen aus und folgerte die Formel Au_2O_2. Goldbestimmungen führte Prat in seinem neuen Oxyde nicht aus.

Die Versuche Prat's wurden mehrere Male wiederholt, die Analyse zeigte für das erhaltene Goldoxyd immer die Zusammensetzung eines Aurihydroxydes an, so dass ich nicht glaube, dass Prat ein Goldoxydoxydul in Händen hatte. Verwendet man zur Fällung nicht ganz reines Kaliumbicarbonat, sondern ein käufliches Product, welches fast immer organische Verunreinigungen, Staub u. s. w. enthält, so tritt während der Fällung des Aurihydroxydes zugleich eine geringe Reduction der Aurichloridlösung ein. So hatte Prat in seinem Goldoxydoxydul wohl nur ein Gemenge von Aurihydroxyd und Gold vor sich.

Die Existenz eines Au_2O_2 ist trotzdem sichergestellt durch die vor einiger Zeit erschienenen umfangreichen Untersuchungen von P. Schottländer[2]) über Goldverbindungen. Goldmonoxydsulfat — $AuSO_4$, — lässt sich in der That, wenn auch auf schwierigen Wegen erhalten, und dieses lieferte bei der Zersetzung mit Wasser nach dem Trocknen ein Hydrat des Auroaurioxydes $3Au_2O_2$, $2H_2O$. Ich konnte dieses Hydroxyd jedoch nie ganz frei einerseits von Schwefelsäure, andererseits von metallischem Gold und Goldoxyd erhalten.

Ein reines, wasserfreies Auroaurioxyd — Au_2O_2 — wurde jedoch auf folgendem Wege genommen. Reines, unter den im Abschnitte »Aurioxyd« angegebenen Bedingungen erhaltenes Aurihydroxyd wurde unter langsamer Steigerung der Temperatur auf 160° erwärmt. Einerseits sollte das Verhalten des Aurihydroxydes bei höherer Temperatur deshalb eingehender untersucht werden, weil sich hierüber zu widersprechende Angaben in der Litteratur vorfinden, andererseits hegte ich die Hoffnung, bei vorsichtigem Erhitzen einen Punkt zu finden,

---

[1]) Compt. rend. 70, 840.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 217, 312.

bei welchem das Goldoxyd Gewichtsconstanz annahm. Die Darstellung eines wasserfreien Aurooxydes auf diesem Wege erschien von vornherein nicht unmöglich, da auch das Aurichlorid unter bestimmten Bedingungen durch Erhitzen in Aurochlorid übergeht.

Die Temperatur des Aurihydroxydes wurde innerhalb siebzig Stunden allmählig von 110° bis 160° gesteigert; die Substanz nahm beständig an Gewicht ab. Hierauf trat Gewichtsconstanz selbst bei achtstündigem Erhitzen auf 150—160° ein; das Gewicht blieb auch ferner constant, als 5 Stunden auf 160—170°, sowie 4 Stunden auf 165—173° erhitzt wurde. Bei höherer Temperatur entwich von neuem Sauerstoff. Ein vorsichtig bei 160—170° bis zur Gewichtsconstanz erwärmtes Aurihydroxyd erwies sich jedoch nicht als Aurooxyd, sondern zeigte die Zusammensetzung eines wasserfreien Auroaurioxydes — Au_2O_2 —. Dasselbe bildet ein feines Pulver von dunkel ockerbrauner Farbe, welche einen Stich in's Violette besitzt. Der Auroaurioxyd kann nur über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden und ist sehr hygroskopisch.

Purpurnes Goldoxyd.

Ein Golddraht verbrennt durch den Funken einer starken Batterie mit grüner Flamme und setzt hierbei nach Guyton-Morveau[1]) auf umliegende Gegenstände einen Beschlag von purpurnem Goldoxyd ab. J. A. Buchner[2]) erhielt dasselbe Oxyd, indem er feines Blattgold mit den Hydraten oder Nitraten der Alkalien, sowie alkalischen Erden, mit Kieselsäure, Chromoxyd, Zinkoxyd u. s. w. mengte und stark erhitzte, denn er glaubte, dass Beimengungen anderer Körper bei höherer Glühhitze die Oxydation des Goldes zu purpurnem Oxyd begünstigen. Ferner erhielten durch theilweise Reduction von Aurichlorid auf nassem Wege Proust[3]), Buisson[4]), Desmarest[5]), Creuzburg[6]) ebenfalls ein purpurnes Goldoxyd. Auch Berzelius beschäftigte sich mit dem purpurnen Goldoxyd, schrieb ihm anfangs die Formel Au_2O_2, später die Zusammensetzung Au_2O zu, und es ist interessant zu sehen, wie trotz der grossen Anzahl von Beobachtungen über das rothe Oxyd bis jetzt keine Analyse desselben vorliegt.

Fast alle Versuche, welche die Bildung des purpurnen Oxydes ermöglichen sollen, wiederholte ich, erhielt jedoch nie das genannte

---

[1]) Ann. Chim. 69, 261.
[2]) Repertorium 29, 1.
[3]) Scherer's Journ. 10, 95.
[4]) Journ. für Pharm. 16, 629.
[5]) Journ. für Pharm. 27, 219.
[6]) Journ. für prakt. Chem. 10, 380.

Oxyd, sondern nur fein vertheiltes Gold. Die Analysen ergaben immer 100procentiges Gold oder es konnte, wenn es sich nach Buchner um die Untersuchungen von Gemischen des purpurnen Oxydes mit anderen Körpern handelte, aus den erhaltenen grauen oder braun- bis hellroth gefärbten Producten beim Erhitzen auf 250—300° nie eine Spur Sauerstoff entwickelt werden. Da bei dieser Temperatur selbst das Aurooxyd allen Sauerstoff verliert[1]), so ist die Erklärung, dass Buchner's purpurne Goldoxyde feinvertheiltes Gold waren, wohl die einfachste. Es ist von vornherein schwierig einzusehen, wie sich bei Reaction in der Glühhitze ein Oxyd des Goldes bilden soll, da wir doch wissen, dass die Verbindungen des Goldes mit Sauerstoff, mit Halogenen, mit Schwefel u. s. w. beim Erhitzen auf 250° oder höher liegende Temperaturen reines Gold zurücklassen.

Aurioxyd.

Wenn auch sehr viele Methoden zur Darstellung von Goldoxyd mitgetheilt wurden, so ist es doch bekannt, wie schwer es hält, Aurioxyd rein darzustellen. Die von Figuier[2]), Pelletier[3]), Dumas[4]), Wittstein[5]), Fremy[6]) und Thomson[7]) angegebenen Darstellungsweisen lieferten auch mir nur unreine Producte, indem das Aurihydroxyd in wechselnder Menge — bis zu 3.65 Proc. — Chloride der Alkalien oder andere Verunreinigungen enthielt. Allen anderen Methoden zur Darstellung von Goldtrioxydhydrat vorzuziehen sind diejenigen von P. Schottländer[8]), welcher aus Goldnitraten beziehungsweise -Sulfaten durch Wasser Goldhydroxyd ausschied. — Trotz des verhältnissmässig grossen Zeit- und Arbeitaufwandes, welchen die Ausführung dieser Methode verlangt, liefern jedoch auch diese Producte, die als Verunreinigung noch 0.2 bis 0.3 pCt. Salpetersäure, beziehungsweise Schwefelsäure enthalten[9]).

Die Wiederholung aller dieser Versuche zeigte mir schliesslich den Weg, auf welchem man in der That reines Aurihydroxyd erhalten kann. Am zweckmässigsten zersetzt man 1 Theil Auroaurichlorid mit 50 Theilen Wasser, erhitzt die erhaltene Aurichloridlösung zum Sieden und versetzt unter Umrühren die Flüssigkeit mit feingepulver-

---

[1]) Siehe oben.
[2]) Journ. für Pharm. [3] 12, 401; J. B. 1847 und 1848, 451.
[3]) Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. 31, 325.
[4]) Ann. Chim. Phys. 44, 179.
[5]) Vierteljahresschrift für prakt. Pharm. 15, 51; J. B. 1866, 264.
[6]) Ann. Chim. Phys. [3] 31, 480; J. B. 1850, 333.
[7]) Journ. für prakt. Chem. 13, 337.
[8]) loc. cit.
[9]) Siehe auch P. Schottländer: Ann. Chem. Pharm. 217, 341.

ter Magnesia alba[1]), bis die rothe Farbe des Aurichlorides verschwunden ist. Das gefällte Goldtrioxydhydrat wird abfiltirt, in 20 Theilen Wasser aufgeschlämmt, unter Umrühren mit 10 Theilen Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.40 versetzt und 24 Stunden stehen gelassen; zusammen mit der überschüssigen Magnesia alba löst sich bei dieser Behandlung schon ein grosser Theil des Goldoxydes. Der Rückstand wurde nach dem Filtriren nochmals mit den gleichen Mengen Wasser und Salpetersäure aufgeschlämmt und 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei dieser Digestion ging weit über die Hälfte des noch vorhandenen Oxydes in Lösung, der Rückstand war jedoch absolut frei von Magnesia und konnte durch längeres Auswaschen mit heissem Wasser vollständig von Salpetersäure befreit werden. Letzterer Umstand spricht dafür, dass die in den Schottländer'schen Goldoxyden enthaltenen Säuren als basische Goldsalze im Trioxydhydrat eingeschlossen sind. Das reine Aurihydroxyd ist im feuchten Zustande von ockerbrauner Farbe und ziemlich leicht in Salpetersäure löslich. Es steht dieses im Widerspruch mit den Angaben anderer Autoren, nach denen Goldoxydhydrat auch in frischgefälltem Zustande selbst in rauchender Salpetersäure nur wenig löslich ist. Auf obigem Wege erhält man jedoch ein Product, welches äusserst feinpulvrig ist und deshalb auch leichter als die nach anderen Methoden erhaltenen Producte von Salpetersäure angegriffen wird. Nach wochenlangem Liegen über Phosphorpentoxyd geht es in Aurylhydroxyd $Au_2O_3.H_2O = (AuO.OH)_2$ über, während durch vorsichtiges Erhitzen aus demselben, wie oben gezeigt, wasserfreies Auroaurioxyd erhalten werden kann. Auf ungefähr 250° erhitzt, hinterlässt Aurihydroxyd metallisches Gold.

Goldhyperoxyd.

Prat[2]) behandelte Gold mit Königswasser, welches überschüssige Salpetersäure enthielt, zersetzte die Goldlösung wiederum durch Kaliumbicarbonat und folgerte nach einer Sauerstoffbestimmung für das gewonnene Oxyd die Zusammensetzung AuO_2; auch von diesem neuen Goldoxyd führte er keine Goldbestimmung aus.

Dieser Versuch von Prat wurde sehr oft wiederholt; ich konnte jedoch nie ein Au_2O_4 erhalten, denn die Analysen zeigten mir immer die Bildung eines Aurihydroxydes an. Dasselbe besass die Eigenschaften des im vorigen Abschnitte erwähnten Aurylhydroxydes, welche

---

[1]) Man verwende nicht wie Pelletier und Wittstein die Magnesia usta, sondern die Magnesia alba, welche zerstossen ein feines Pulver bildet, deshalb sich leichter als die Magnesia usta in Salpetersäure löst.

[2]) Compt. rend. 70, 844.

zugleich mit denjenigen übereinstimmen, welche Prat seinem neuen Oxyde zuschreibt. Ich bin deshalb zur Ueberzeugung gekommen, dass wir ein Goldhyperoxyd bis jetzt noch nicht kennen, welche Ansicht noch dadurch unterstützt wird, dass die nach Prat erhaltenen Goldoxyde sich ohne Chlorentwickelung in Salzsäure lösen. Läge ein Goldhyperoxyd vor, so hätte das entstehende höhere Goldchlorid in Aurichlorid und Chlor zerfallen müssen, da, wie ich in Bälde berichten werde, $AuCl_3$ die höchste beständige Chlorirungsstufe des Goldes ist.

Goldsäure.

Kocht man Goldoxyd mit Kalilauge, so soll nach Figuier[1]) ein Theil des Goldes zu Goldoxydul reducirt werden, während ein anderer Theil als goldsaures Kalium neben Goldoxydkalium in Lösung geht. Nachdem Letzteres durch Säuren zersetzt und das Goldoxyd abfiltrirt war, erhielt Figuier eine Lösung von Goldsäure[2]), welche nach einiger Zeit unter Gasentwickelung Gold ausschied. Lag eine Goldsäure vor, so ist wohl kein Zweifel, dass die Gasentwickelung durch Freiwerden von Sauerstoff hervorgerufen wurde. Ich wiederholte den Figuier'schen Versuch oft, konnte nie die Entstehung einer Goldsäure constatiren und bemerkte anstatt einer Entwickelung von Sauerstoff immer eine Kohlensäureentwickelung. Das Goldoxyd war also durch die organischen Verunreinigungen der gewöhnlichen Kalilauge in alkalischer Lösung theilweise in niedere Oxyde verwandelt, sowie nach Zusatz von Säuren aus den in Lösung befindlichen Aurisalzen zu Metall reducirt worden.

Auch die Wiederholung eines zweiten Figuier'schen Versuches zur Darstellung von Goldsäure ergab negative Resultate. Neutrale Goldchloridlösung, mit Kalilauge gekocht, lieferte wiederum[3]) niedere Oxyde des Goldes, während die nach Figuier gewonnene »Acide peraurique« nie die Reactionen einer Goldsäure gab. Selbst wenn 40 Gramm Goldchlorid als Ausgangsmaterial für einen Versuch angewandt wurden, konnte aus der erhaltenen vermeintlichen Goldsäure nach Zusatz von Salzsäure nicht die geringste Spur von Chlor entwickelt werden.

Schliesslich wurde eine Natronlauge bereitet, welche vollständig frei von organischen Verunreinigungen war, und zwar wurde im Wasserstoffstrome umgeschmolzenes Natriummetall in Wasser aufgelöst, welches über Kaliumpermanganat destillirt worden war. Diese Natronlauge

---

[1]) Compt. rend. 70. 844.

[2]) In Gmelin-Kraut's Lehrbuch ist derselben die Formel Au_2O_5 beigelegt.

[3]) In Folge der organischen Bestandtheile der Kalilauge.

liefert die Figuier'schen Reactionen nicht, woraus allein schon zur Genüge hervorgeht, wie wenig wir berechtigt sind, die Existenz einer Goldsäure anzunehmen.

Vorliegende Untersuchung bestreitet also die Existenz eines purpurnen Goldoxydes, die des Goldhyperoxydes sowie der Goldsäure. Alle Versuche höhere Oxyde als das Aurioxyd darzustellen scheiterten, ebenso gelang es nicht ein Au_4O zu erhalten. Hiernach haben wir dem Golde einstweilen nur drei Oxydationsstufen zuzuschreiben, denn es bildet das Aurooxyd —Au_2O—, das Auroaurioxyd —Au_2O_2— und das Aurioxyd —Au_2O_3—. Es verhält sich hiernach das Gold in Bezug auf seine Oxydationsstufen auch so, wie es seine Stellung im periodischen System zwischen den Elementen Platin und Quecksilber verlangt.

---

540. Paul Julius: Ueber ein neues Diamidodinaphtyl.

(Eingegangen am 2. October, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor Jahresfrist haben R. Nietzki und O. Goll[1]) durch Reduction von *α*-Azonaphtalin zwei Diamido-Dinaphtyle erhalten, die beide Derivate des *α*-*α*-Dinaphtyls sind.

Ich habe nun versucht, auf andere Weise zu einem von diesen beiden Körpern oder einem Isomeren derselben zu gelangen, und bin dabei vom *α*-*α*-Dinaphtyl selbst ausgegangen.

Lossen[2]) hat dasselbe durch Oxydation von Naphtalin mit Braunstein und Schwefelsäure neben Phtalsäure erhalten. Eine bequemere Darstellungsweise besteht darin, das *β*-Dinaphtol Dianin's[3]), erhalten durch Oxydation von *β*-Naphtol mittelst Eisenchlorid, mit Zinkstaub zu destilliren. Es genügt, 1 Theil *β*-Dinaphtol mit 10—15 Theilen Zinkstaub zu mischen und dies Gemisch der Destillation zu unterwerfen, um auf diese Weise 60—70 pCt. der theoretischen Ausbeute an *α*-*α*-Dinaphtyl zu bekommen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, p. 297 u. 3252.

[2]) Ann. Chem. 144, 77.

[3]) Journ. d. russ. phys. chem. Ges. Bd. 6, p. 187 und Beilstein, Handb. d. org. Chemie 1. Aufl. p. 1359.

Das gelb gefärbte Destillat erstarrt sofort zu einer festen krystallinischen Masse, die man vortheilhaft durch Destillation im Vacuum und Lösen in kochendem Eisessig reinigt. Die grünfluorescirende Lösung scheidet beim Erkalten glänzende, blassgelbe Blättchen ab, deren Schmelzpunkt, übereinstimmend mit der Angabe von Lossen (l. c.), bei 154° liegt.[1])

Versetzt man eine Lösung von 10 g Dinaphtyl in 150 ccm Eisessig mit 20 g conc. Salpetersäure (sp. Gew. 1.30), so färbt sich die Lösung dunkelbraun und scheidet nach einigem Stehen gelbe Blättchen ab, welche aus Benzol umkrystallisirt wurden.

Wie die Analyse ergab, war ein Mononitrodinaphtyl

$$C_{10}H_6NO_2$$
$$C_{10}H_7$$

entstanden:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{13}NO_2$
N	4.89	4.68 pCt.

Das Mononitrodinaphtyl stellt orangegelbe, glänzende Blättchen dar, die bei 188° schmelzen und sich leicht in heissem Benzol und Eisessig, schwieriger in Alkohol und Aether lösen. Das Mononitrodinaphtyl, mit conc. Schwefelsäure erhitzt, giebt eine dunkelblaue Lösung. Beim Eingiessen in Wasser scheiden sich rothbraune, in Alkohol leicht lösliche Flocken ab, die noch nicht näher untersucht wurden.

Ein Dinitrodinaphtyl wird erhalten, wenn man das Mononitroproduct in eine auf 50—60° erwärmte Mischung aus 1 Theil conc. Salpetersäure und 2 Theilen Eisessig einträgt. Einfacher wird so verfahren, dass man eine Lösung von 10 g α-α-Dinaphtyl in 150 ccm. Eisessig mit 80 gr conc. Salpetersäure versetzt und nach einiger Zeit auf 60° erwärmt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem dicken Brei von feinen, hellgelb gefärbten Nädelchen, die abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt wurden. Die Analyse ergiebt für dieselben die Formel:

$$C_{10}H_6NO_2$$
$$C_{10}H_6NO_2$$

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}(NO)_2$
C	69.74	69.77 pCt.
H	4.46	3.49 »
N	8.41	8.14 »

Das Dinitrodinaphtyl bildet hellgelbe, voluminöse Nädelchen, die bei 280° schmelzen; mit Ausnahme von Benzol, Xylol und Eisessig,

---

[1]) Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens aus Eisessig und aus Benzol und durch Kochen dieser Lösungen mit Thierkohle ist es mir doch nicht gelungen, das α-α-Dinaphtyl rein weiss, ohne gelblichen Stich zu erhalten; eine Schwierigkeit, die häufig auch andere Kohlenwasserstoffe (z. B. Phenanthren) zeigen.

worin sie sich auch bei Kochhitze nur sehr schwer lösen (1 g in ca. 3 L), werden sie von allen anderen Lösungsmitteln so gut wie garnicht aufgenommen.

Zur Reduction des Dinitrodinaphtyls wurden 10 g desselben in 200 ccm Eisessig möglichst fein aufgeschlämmt, und in die kochende, mit etwas concentrirter Salzsäure versetzte Flüssigkeit nach und nach 50 g Zinkstaub eingetragen. Nachdem aller Zinkstaub gelöst worden war, wurde filtrirt und das Filtrat mit concentrirter Salzsäure versetzt. Beim Erkalten scheiden sich Flocken ab; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Salzsäure wurden daraus farblose Nädelchen erhalten, für die die Analyse die Zusammensetzung

$$C_{10}H_6NH_2 . HCl$$
$$C_{10}H_6NH_2 . HCl$$

ergab, die also das Chlorhydrat des Diamidodinaphtyls sind.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2Cl_2$
Cl	19.60	19.89 pCt.
N	7.80	7.84 »

Das salzsaure Diamidodinaphtyl ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in concentrirter Salzsäure; beim Liegen an der Luft färbt es sich rasch grün. Die freie Base daraus zu isoliren, gelang bisher nicht. Mit Ammoniak abgeschieden und in Aether aufgenommen, hinterbleibt nach Abdestilliren desselben ein grün gefärbter, amorpher Rückstand.

Versetzt man das Chlorhydrat des Diamidodinaphtyls mit Essigsäureanhydrid und kocht einige Zeit unter Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat, so scheidet sich beim Eingiessen in Wasser das Diacetylderivat in Form von fast farblosen Nädelchen ab, die in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich sind, erst über 300° schmelzen, und die daher zur Analyse nur durch auf einander folgendes Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether gereinigt werden konnten.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{14}N_2(C_2H_3O)_2$
N	7.73	7.61 pCt.

Fügt man zu einer Lösung des Chlorhydrates eine Eisenchloridlösung hinzu, so fallen dunkelbraune, bronzeglänzende Nädelchen aus, die schwer in kaltem und nur unter theilweiser Zersetzung in kochendem Wasser löslich sind. Die Analyse ergiebt Zahlen, die auf das Chlorhydrat eines Diimidodinaphtyls hinweisen:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2Cl_2$
Cl	19.70	20.00 pCt.
N	8.01	7.89 »

Durch Behandlung mit Reductionsmitteln (Zinnchlorür, schwefliger Säure) entsteht aus dem Diimidkörper

$$\begin{matrix} C_{10}H_6NH \\ C_{10}H_6NH \end{matrix} \text{ wieder } \begin{matrix} C_{10}H_6NH_2 \\ C_{10}H_6NH_2 \end{matrix}$$

Diamidodinaphtyl.

Versetzt man eine Lösung von Diamidodinaphtylchlorhydrat mit wenig verdünnter Schwefelsäure und Kaliumbichromat, so entsteht zuerst der aus braunen Krystallen bestehende Niederschlag des Chromates der Base, das sich jedoch schon durch kochendes Wasser weiter zersetzt und Phtalsäure bildet.

Ein Diazoderivat konnte bisher nicht erhalten werden. Versetzt man eine angesäuerte Lösung des Chlorhydrates mit Natriumnitrit, so tritt keine Diazotirung ein, sondern es bildet sich nur der beschriebene Diimidkörper.

Das durch Reduction von Dinitrodinaphtyl erhaltene Diamin ist nach diesen Untersuchungen weder mit dem Naphtidin von Nietzki und Goll, noch mit deren Dinaphtylin identisch.

Da vom α-α-Dinaphtyl im Ganzen 28 isomere Diamine deriviren können, ist es kaum möglich, sich auch nur Vermuthungen über die Stellung der Amidogruppen hinzugeben.

Basel, Universitätslaboratorium.

541. A. Bannow: Ueber reine Buttersäure.

(Eingegangen am 14. October.)

Die Arbeit von W. Ramsay und S. Young in dem letzten Heft dieser Berichte hat mich veranlasst, die Buttersäure, wie sie in der unter meiner Leitung stehenden Fabrik von C. A. F. Kahlbaum geliefert wird, einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Den Siedepunkt fand ich fast übereinstimmend mit oben genannten Forschern zwischen 160° und 173°; es siedeten nämlich bei 760.50 mm Druck von 100 ccm

— 160°	2 ccm	— 166°	81 ccm
— 161°	11 »	— 167°	85 »
— 162°	29 »	— 169°	90 »
— 163°	48 »	— 171°	92 »
— 164°	64 »	— 173°	95 »
— 165°	75 »		

Da es nun nach der physikalischen Untersuchung mittelst des Siedepunktes scheinen möchte, als ob die fragliche Säure nur etwa zur Hälfte aus Buttersäure bestände, hielt ich es für nöthig, mich auf chemischem Wege von dem Reinheitsgrade derselben zu überzeugen und benutzte die übliche Methode der fractionirten Fällung der Silbersalze.

Es enthielt Fract. I.	54.87	
» II.	55.36	Berechnet für $AgC_4H_7O_2$
» III.	55.34	55.36 pCt.

Es ist demnach in der That eine wenn auch geringe Menge einer kohlenstoffreicheren Säure in dem Product vorhanden, deren Abscheidung mir ohne ganz unverhältnissmässig grosse Arbeit auf dem Wege der fractionirten Destillation nicht mehr möglich war.

In Folge dessen benutzte ich eine Methode, nach der ich bereits wiederholt auf besondere Veranlassung verschiedener Forscher reine Buttersäure im Kleinen dargestellt hatte, zur Reinigung grösserer Mengen und führte etwa 180 k der Säure in den Aethyläther über, aus welchem durch Fractionirung der constant bei 120—121° siedende Theil abgesondert wurde.

Die aus diesem so gereinigten Aether wieder abgeschiedene Säure wurde wie oben in Silbersalze verwandelt, welche nachstehende Zahlen ergaben.

Fract. I.	55.23	
» II.	55.33	Berechnet für $AgC_4H_7O_2$
» III.	55.36	55.36 pCt.

Der Siedepunkt des bei 162—164° aufgefangenen Antheils war bei 760.50 mm Druck

— 159°	11 ccm	— 163°	85 ccm
— 160°	27 »	— 164°	91 »
— 161°	45 »	— 165°	95 »
— 162°	69 »		

Analyse und Siedepunkt deuten also übereinstimmend auf das Fehlen der Säure mit höherem Kohlenstoffgehalt und sprechen dafür, dass die gereinigte Substanz für fast alle chemischen Zwecke als rein zu bezeichnen sei. Ob sie es auch für physikalische Untersuchungen ist, entzieht sich meinem Urtheil. Wenn man aber bedenkt, wie leicht ein anfangs innerhalb weniger Zehntel Grade siedender Körper nach einiger Zeit kaum innerhalb einiger Grade destillirt, so will es mir scheinen, als ob man wirklich constant siedende Flüssigkeiten nur unmittelbar nach ihrer Reinigung zur Verfügung hätte.

Jedenfalls ergiebt sich aus den Versuchen, dass die Buttersäure im freien Zustande ausserordentlich schwierig von beigemengten Homologen zu trennen ist, während diese Scheidung bei ihren Estern verhältnissmässig leicht gelingt. Zur Herstellung reiner Säure ist also dieser Umweg unbedingt zu empfehlen.

---

542. August Hoffmann: Ueber eine Verbindung der Brenztraubensäure mit Hippursäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wenn auf Brenztraubensäure Ammoniak einwirkt, so wird bekanntlich das Ketonsauerstoffatom durch Imid ersetzt und es entsteht Imidobrenztraubensäure, welche dann weiter zur Bildung der in die Pyridinreihe gehörenden Uvitoninsäure Veranlassung giebt. Aehnlich wie Ammoniak wirkt Hydroxylamin und Phenylhydrazin; auch hier findet eine Verdrängung des Ketonsauerstoffs durch ein stickstoffartiges Radical statt. Da die Einwirkung der Brenztraubensäure auf stickstoffhaltige Körper im Ganzen noch wenig erforscht ist, habe ich einige Versuche angestellt um zu erfahren, ob die Brenztraubensäure auch mit Amidosäuren in Reaction tritt. Man würde hier, wenn das Sauerstoffatom der Ketonsäure mit den Wasserstoffatomen der Amingruppe in der Form von Wasser austräte, zu einer neuen Classe stickstoffhaltiger zweibasischer Säuren gelangen.

4 g Brenztraubensäure wurden mit 4 g Alanin auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit trat unter Braunfärbung der Masse eine deutliche Gasentwickelung ein, welche jedoch bald nachliess. Die Untersuchung des Reactionsproductes ergab, dass darin die Brenztraubensäure vollkommen verschwunden war; die Prüfung geschah mit Phenylhydrazin, einem Reagens, welches jede Spur der Säure mit Schärfe nachzuweisen gestattet [1]). Aus der in Wasser vollkommen löslichen Masse konnte mit Hülfe von Alkohol unverändertes Alanin isolirt werden; der Rest bestand aus einer braunen syrupdicken Masse; welche nichts Krystallisirtes erkennen liess. Nicht günstiger verlief die Reaction, als die Einwirkung der Substanzen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, welches als wasserabspaltendes Mittel wirken sollte, vorgenommen wurde. Auch hier trat eine stürmische Gasentwickelung

[1]) E. Fischer u. Jourdan, Diese Berichte XVI, 2245.

ein, die mit der völligen Zerstörung der Brenztraubensäure endigte, ohne dass es gelungen wäre, ein krystallisirtes Product zu erhalten. Ein Versuch, die Brenztraubensäure durch Vermittelung von Essigsäureanhydrid mit Glycocoll zu verbinden, scheiterte ebenfalls; zwar trat beim Erwärmen der Mischung eine sichtbare Reaction ein, allein auch hier wie in den vorher erwähnten Fällen war eine starke Kohlensäureentwickelung bemerkbar, und von definirten Reactionsproducten wurde nichts anderes erhalten als eine nicht unerhebliche Menge Acetylglycocoll, welche die von Curtius angegebenen Eigenschaften zeigte und nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 204° schmolz. Diese Säure ist offenbar durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Glycocoll entstanden.

Welcher Art die sonst hierbei eintretenden Reactionen sind, habe ich nicht ermitteln können; es scheint indessen, dass die Zersetzung eines Moleküls Brenztraubensäure durch weniger als ein Molekül Amidosäure bewirkt wird, da ein Theil der letzteren zurückgewonnen wird.

Brenztraubensäure und Hippursäure.

Bei weitem bessere Resultate als mit dem freien Glycocoll erhält man bei Anwendung von Hippursäure. Plöchl[1]) hat festgestellt, dass die Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit aromatischen Aldehyden in Reaction tritt (eine Modification der Perkin'schen Reaction) und dass hierbei stickstoffhaltige Säuren entstehen. Es hat sich gezeigt, dass diese Reaction auch mit Ketonen ausführbar ist und dass sie wesentlich erleichtert wird, wenn man an Stelle der freien Hippursäure deren Natriumsalz in Anwendung bringt.

6 g Brenztraubensäure wurden mit 11 g hippursaurem Natrium bei Gegenwart von 25 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad digerirt. Nach kurzer Zeit trat eine lebhafte Reaction ein, während welcher sich die Temperatur der sich braun färbenden Masse auf 108° erhöhte. Eine Probe des Reactionsproductes liess vermittelst der Hydrazinreaction keine Brenztraubensäure mehr erkennen. Das in Wasser unlösliche Product wurde in Alcohol gelöst und die Lösung mit Wasser verdünnt. Nach dem Eindampfen der milchig getrübten Flüssigkeit schied sich eine bräunlich gefärbte Krystallmasse aus. Zur Reinigung derselben hat sich von allen Lösungsmitteln Petroleumäther am besten bewährt. Bei der Behandlung mit heissem Petroleumäther blieben die gefärbten Verunreinigungen ungelöst und aus dem Filtrat erhält man beim Erkalten farblose oder gelblich gefärbte platte Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Der Körper ist in Wasser unlöslich,

[1]) J. Plöchl, Diese Berichte XV, 1945 u. a. a. O.

sehr leicht löslich in Alcohol, in Aether und in Essigsäure. Die Analyse hat ergeben, dass hier eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_9NO_4$ vorliegt:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{12}	144	62.34	61.93	62.12	—
H_9	9	3.89	4.07	4.18	—
N	14	6.06	—	—	5.93
O_4	64	27.71	—	—	—
	231	100.00			

Die Reaction zwischen Brenztraubensäure und Hippursäure lässt sich daher durch die einfache Gleichung ausdrücken: $C_3H_4O_3 + C_9H_9NO_3 = C_{12}H_9NO_4 + 2H_2O$. Die neue Verbindung besitzt die Eigenschaften einer Säure, welche den blauen Lacmusfarbstoff röthet, sich leicht in Alkalien löst und aus deren Salzlösungen durch Zusatz einer Mineralsäure wieder gefällt wird. Die Salze der Säure entsprechen in ihrer Zusammensetzung nicht der Säure $C_{12}H_9NO_4$, sondern einer zweibasischen Säure $C_{12}H_{11}NO_5$, welche im freien Zustande nicht zu existiren scheint, sondern bei der Abscheidung aus ihren Salzen wieder ein Molekül Wasser verliert. Zur Neutralisation von 1.437 g der Substanz waren erforderlich 12.3 pCt. Normalkali; hierdurch kennzeichnet sich die Säure als eine zweibasische. Zur Bildung des Salzes $C_{12}H_8KNO_4$ hätten nur 6.2 pCt. Normalkalilösung verbraucht werden müssen. Die Substanz ist somit als eine Anhydridverbindung aufzufassen.

Wenn man zu der alkoholischen Lösung der Substanz Baryumhydrat fügt, so schlägt sich ein Baryumsalz nieder, welches, aus Wasser umkrystallisirt, meinen Analysen gemäss die Zusammensetzung besitzt: $C_{12}H_9NO_5Ba + 2H_2O$. Das Krystallwasser entweicht beim Erhitzen der Substanz auf 120—130°. Als Gewichtsverlust ergab sich

Berechnet für $2H_2O$	Gefunden I.	II.
8.57	9.23	9.35 pCt.

Das vom Krystallwasser befreite Baryumsalz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{12}	144	37.50	37.42	—	—	pCt.
H_9	9	2.34	2.87	—	—	»
N	14	3.65	—	—	—	»
O_5	80	20.84	—	—	—	»
Ba	137	35.67	—	35.14	[34.83	»
	384	100.00				

Die zweibasische Säure $C_{12}H_{11}NO_5$, welche dem Baryumsalz zu Grunde liegt, ist so unbeständig, dass ich sie bisher nicht zu isoliren vermochte. Versucht man sie mit verdünnter Salzsäure in Freiheit zu setzen, so erhält man sogleich wieder die einbasische Anhydrosäure, zumal wenn die Mischung erhitzt worden war. Die abgeschiedene Substanz zeigte alle Merkmale der oben beschrieben ursprünglichen Säure und lieferte bei der Elementaranalyse 61.66 pCt. Kohlenstoff und 4.12 pCt. Wasserstoff, sodass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Dass die Verbindung wirklich die Bestandtheile der Hippursäure enthält, ergiebt sich daraus, dass sie mit concentrirter Salzsäure einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, Benzoësäure abscheidet, welche leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden konnte (als Schmelzpunkt fand ich 119—120°). [1])

Freiburg i./B., im Juli 1886.

Laboratorium des Professor Baumann.

---

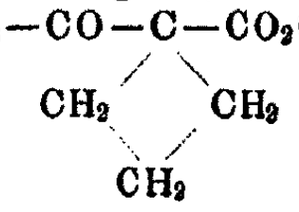
543. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther und Acetondicarbonsäureäther.

[Mittheilung*) aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

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

Lässt man Trimethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken, so erhält man als Endproduct der Reaction einen Aether von der Formel $C_9H_{14}O_3$, welcher unter dem Namen Acetyltetramethylencarbonsäureäther früher beschrieben wurde.

Da nun die späteren Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers Zahlen gaben, welche mit der Formel



---

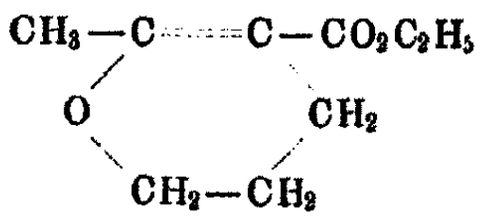
[1]) Es ist kaum zweifelhaft, dass der Verlauf der Einwirkung der Hippursäure auf Brenztraubensäure im Wesentlichen analog ist der von Plöchl entdeckten Reaction zwischen Hippursäure mit aromatischen Aldehyden.

Da Plöchl noch weitere Mittheilungen über die dabei gebildeten Körper und deren Constitution in Aussicht gestellt hat, ist hier von einer weiteren Verfolgung der bezüglichen Brenztraubensäurederivate abgesehen worden.

Baumann.

*) Vergl. diese Berichte XVI, 208, 1787, XIX, 1244.

durchaus nicht in Einklang zu bringen waren, wurde die chemische Untersuchung dieses Aethers wieder aufgenommen. Versuche mittelst Phenylhydrazin eine Carbonylgruppe in demselben nachzuweisen, ergaben sofort ein negatives Resultat, und es wurde daher die Formel

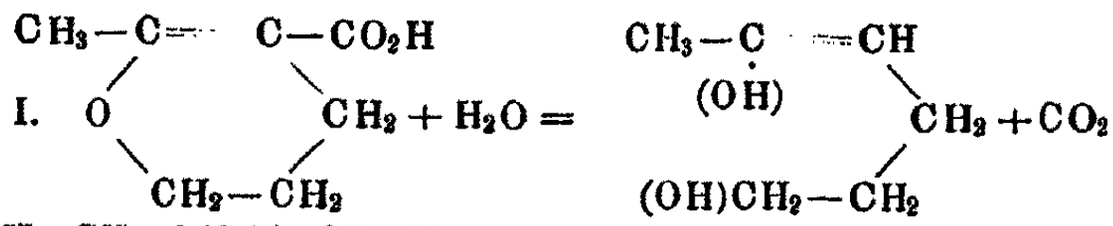


als die wahrscheinlichste Constitution dieses Aethers aufgestellt.

Um womöglich weitere Beweise für diese Annahme zu bringen, habe ich das Studium dieses Körpers fortgesetzt.

Kocht man die aus dem Aether $C_9H_{14}O_3$ durch Verseifung erhaltene Säure $C_7H_{10}O_3$ mit Wasser, so tritt Spaltung in Kohlensäure und den von Lipp[1]) zuerst dargestellten Acetobutylalkohol ein.

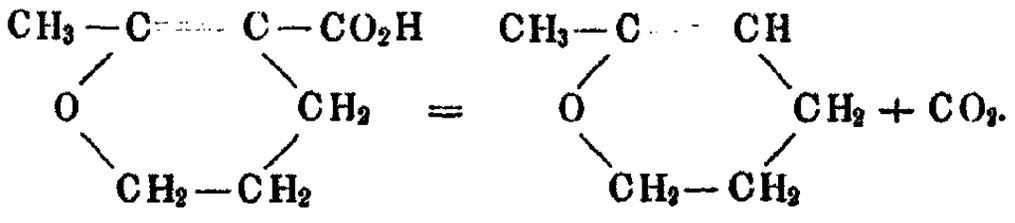
Diese Spaltung kann bei Annahme der vorgeschlagenen Formel leicht erklärt werden. Die Reaction findet in zwei Phasen statt. Zuerst findet unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure Sprengung des sauerstoffhaltigen Ringes statt, und es entsteht die labile Form des Acetobutylalkohols, welche sich dann sofort in diesen Körper selbst umlagert:



II. $CH_3.C(OH):CH.CH_2.CH_2.CH_2OH$
$= CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2CH_2OH.$

Die Säure $C_7H_{10}O_3$ ist also nichts anders als eine Carbonsäure des Anhydrids des Acetobutylalkohols.

Destillirt man die Säure, so bildet sich, unter Abspaltung von Kohlensäure, neben anderen Producten, ein leicht bewegliches Oel, welches offenbar nichts anders ist als das Anhydrid des Acetobutylalkohol:



Erhitzt man den Acetobutylalkohol einige Zeit für sich, so tritt Wasserabspaltung ein und es bildet sich neben hochsiedenden Oelen

[1]) Lipp, diese Berichte XVIII, 3275—3286.

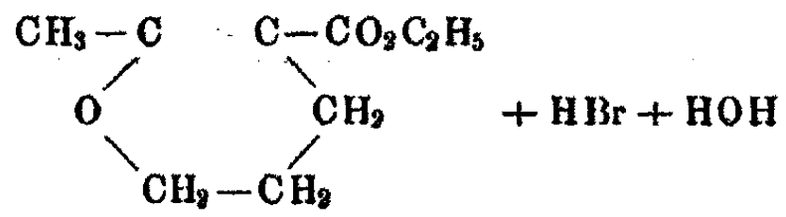
ein leicht flüchtiges Oel, welches den eigenthümlichen Geruch, den Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften des aus der Säure $C_7H_{10}O_3$ durch Destillation erhaltenen Anhydrids besitzt.

Interessant ist ferner das Verhalten des Aethers $C_9H_{14}O_3$ gegen Bromwasserstoffsäure.

Dieser Aether löst sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure sofort klar auf.

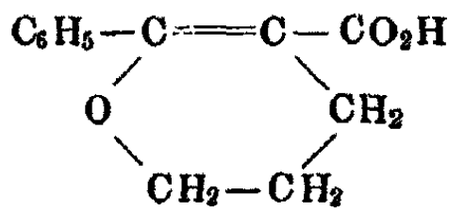
Lässt man das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt nach kurzer Zeit eine regelmässige Entwickelung von Kohlensäure ein und es entsteht ein bromhaltiges Oel von der Formel $C_6H_{11}BrO$, welches mit dem von Lipp[1]) dargestellten ω-Brombutylmethylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br.$ identisch ist.

Bei der Bildung dieses Bromids wird, unter Aufnahme von Bromwasserstoffsäure und darauffolgender Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure, der sauerstoffhaltige Ring des Aethers einfach gesprengt nach der Gleichung



$$= CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br + CO_2 + C_2H_5OH.$$

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die entsprechenden aromatischen Derivate. Die früher[2]) unter dem Namen Benzoyltetramethylencarbonsäure beschriebene Säure $C_{12}H_{12}O_3$ besitzt offenbar die Formel



Uebergiesst man diese Säure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so löst sie sich darin sofort auf. Nach einiger Zeit tritt aber eine regelmässige Entwickelung von Kohlensäure ein, und das Ganze erstarrt schliesslich zu einem Brei von Krystallblättchen von der Formel $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$ (Schmp. 61°).

Die Entstehung dieses Bromids ist offenbar der Bildung des ω-Brombutylmethylketons aus dem Aether $C_9H_{14}O_3$ ganz analog.

Noch einfacher erfolgt die Bildung dieses ω-Brombutylphenylketons, wenn man das früher[3]) unter dem Namen Benzoyltetramethylen beschriebene Spaltungsproduct der Säure $C_{12}H_{12}O_3$, mit

---

[1]) Lipp, diese Berichte XVIII, 3275—3286.

[2]) Diese Berichte XVI, 1791.

[3]) loc. cit.

Bromwasserstoffsäure behandelt. Dieses Oel löst sich sofort unter Wärmeentwickelung in Bromwasserstoffsäure auf, und das Ganze erstarrt nach ganz kurzer Zeit vollständig zu einem Krystallkuchen von ω-Brombutylphenylketon.

Durch diese Unbeständigkeit gegen Bromwasserstoffsäure unterscheiden sich die Producte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther sehr scharf von der Tetramethylendicarbonsäure

$$\begin{array}{l} CH_2-C=(CO_2H)_2 \\ CH_2-CH_2. \end{array}$$

Man kann diese Säure mit der concentrirtesten Bromwasserstoffsäure wochenlang stehen lassen, ohne dass die geringste Veränderung wahrzunehmen ist.

Interessant ist schliesslich die Einwirkung von Ammoniak auf die Säuren $C_7H_{10}O_3$ und $C_{12}H_{12}O_3$. Unter Abspaltung von Kohlensäure entstehen leicht stickstoffhaltige Substanzen, welche durch geeignete Behandlung in Pyridinderivate übergeführt werden können.

Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Basen zur Zeit beschäftigt.

Im Anschluss an das Studium der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther habe ich im Einverständniss mit Herrn von Pechmann auch die Einwirkung dieses Bromids auf den Acetondicarbonsäureäther untersucht.

Der Acetondicarbonsäureäther gibt bei der Behandlung mit Natriumäthylat (2 Mol.) eine Dinatriumverbindung von der Formel

$$CO_2C_2H_5 . CH(Na) . CO . CH(Na) . CO_2C_2H_5.$$

Verhielte sich diese Verbindung gegen Trimethylenbromid wie Natriummalonsäureäther, so würde ein Derivat des Hexamethylens gebildet werden.

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 . CHNa \quad CH_2Br \quad CO_2C_2H_5 . CH . CH_2 \\ \qquad\quad CO \quad + \quad CH_2 \quad = \qquad\quad CO \quad CH_2 \quad + 2NaBr. \\ CO_2C_2H_5 . CHNa \quad CH_2Br \quad CO_2C_2H_5 . CH . CH_2. \end{array}$$

Die Reaction verläuft indessen ganz ebenso wie beim Acetessigäther.

Zuerst entsteht offenbar unter Austritt von Bromnatrium der Brompropylacetondicarbonsäureäther:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 . CHNa \quad CH_2Br \quad CO_2C_2H_5 . CHNa \\ \qquad\quad CO \quad + \quad CH_2 \quad = \qquad\quad CO \qquad\qquad + NaBr. \\ CO_2C_2H_5 . CHNa \quad CH_2Br \quad CO_2C_2H_5 . CH . CH_2 . CH_2 . CH_2Br \end{array}$$

Bei der zweiten Phase der Reaction tritt Umlagerung ein, es wird Bromwasserstoff abgespalten, welcher die Natriumverbindung sofort zersetzt, nach folgenden Gleichungen:

$$CO_2C_2H_5 . CHNa . \overset{\cdot\cdot}{C}OH \qquad \dot{C}H_2Br =$$
$$CO_2C_2H_5 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CH_2 . \dot{C}H_2$$

$$CO_2C_2H_5.CHNa.\overset{\cdot\cdot}{C} . O . \dot{C}H_2 \qquad CO_2C_2H_5.CH_2.\overset{\cdot\cdot}{C} . O . \dot{C}H_2$$
$$CO_2C_2H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.\dot{C}H_2 + HBr = CO_2.C_2H_5.CH.CH_2.\dot{C}H_2 + NaBr.$$

Dieses Hauptproduct der Reaction bildet ein farbloses, bei 238 bis 240° (150 mm) siedendes Oel. Bei der Verseifung entsteht zuerst der prachtvoll krystallisirende, bei 114° schmelzende Säureäther

$$COOH-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{C}-O-\dot{C}H_2$$
$$CO_2C_2H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}-CH_2-\dot{C}H_2$$

und schliesslich die Dicarbonsäure

$$COOH-CH_2-\overset{\cdot\cdot}{C}-O-\dot{C}H_2$$
$$COOH\overset{\cdot\cdot}{C}-CH_2-\dot{C}H_2$$

(Schmelzpunkt 185—190° unter Zersetzung).

Der Säureäther liefert bei der Destillation, unter Abspaltung von Kohlensäure, ein farbloses Oel, welches mit dem Product der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther identisch zu sein scheint. Kocht man die Dicarbonsäure mit Wasser, so erleidet sie dieselbe Spaltung in Acetobutylalkohol und Kohlensäure wie die Säure

$$CH_3-C=\!=\!=C-CO_2H$$
$$O \qquad\qquad CH_2$$
$$CH_2-CH_2$$

aus dem Acetessigäther.

Man ist daher berechtigt anzunehmen, dass die beiden Säuren analog constituirt sind.

Ich hoffe später in dem Journal of the Chemical Society über diese Körper ausführlich berichten zu können.

---

544. W. H. Perkin (jun.) und P. C. Freer: Ueber den Acetyltrimethylencarbonsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]

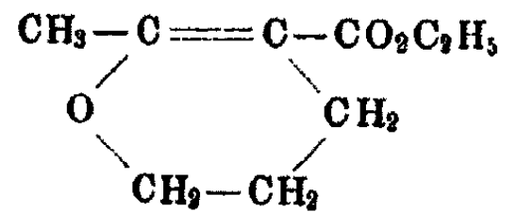
(Eingegangen am 7. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Studium der Producte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther und Malonsäureäther hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, dass die beiden Aether in diesem Falle sich ganz verschieden verhalten. Bei der Reaction zwischen Trimethylenbromid

und Malonsäureäther entsteht der Aether der Dicarbonsäure des Tetramethylens:

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH_2,$$

während bei der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther kein Tetramethylenderivat, sondern ein Aether von der Formel



gebildet wird.

Dieses sonderbare Verhalten des Acetessigäthers dem Trimethylenbromid gegenüber, machte es wahrscheinlich, dass auch der durch die Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther erhaltene und unter dem Namen Acetyltrimethylencarbonsäureäther beschriebene[1]) Aether $C_8H_{12}O_3$ kein Trimethylenderivat ist, sondern auch einen sauerstoffhaltigen Ring enthält.

Das Studium der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens dieses Aethers hat indessen für diese Vermuthung keinen Anhaltspunkt gegeben und die Richtigkeit der Trimethylenformel in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, wie die folgende Auseinandersetzung zeigen wird.

Die physikalische Untersuchung dieses Aethers $C_8H_{12}O_3$ ist in Bezug auf die magnetische Circular-Polarisation von W. H. Perkin (sen.) unternommen worden. Die folgenden sind die erhaltenen Resultate:[2])

$$d\,\frac{9^0}{9^0} = 1.05691,$$

$$d\,\frac{15^0}{15^0} = 1.05174,$$

$$d\,\frac{20^0}{20^0} = 1.04810,$$

$$d\,\frac{25^0}{25^0} = 1.04390,$$

[1]) Journ. Chem. Soc. XLVII, 801. — Diese Berichte XVI, 2136.

[2]) Diese Zahlen, welche mit einem mit besonderer Sorgfalt dargestellten Präparat ausgeführt wurden, weichen von den zuerst erhaltenen (Journ. Chem. Soc. XLVII, 831) sehr erheblich ab.

Auf die Ursache dieses auffallenden Unterschiedes werden wir in einer späteren ausführlichen Publication zurückkommen.

t	Spec. Rotation	Mol.-Rotation
19.7	1.0245	8.471
19.7	1.0175	8.471
19.4	1.0221	8.451
19.4	1.0189	8.425
19.4	1.0201	8.433
18.0	1.0219	8.439
18.0	1.0165	8.395
17.6	1.0233	8.448
17.6	1.0203	8.423
Mittel 18.7	1.0205	8.436[1]).

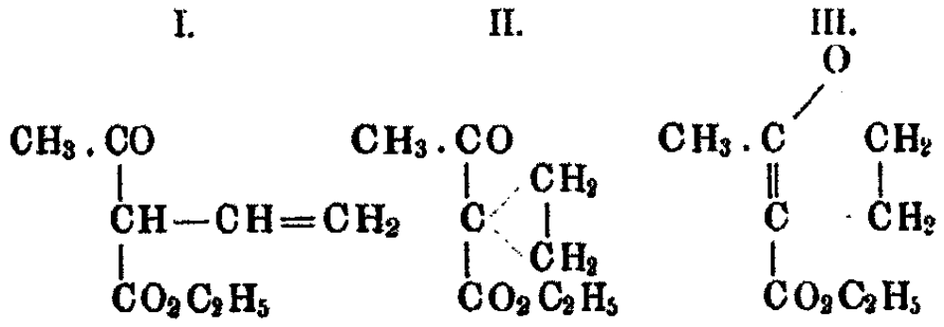
Die Ergebnisse der weiteren optischen Untersuchungen, welche Herr Dr. J. H. Gladstone auszuführen die Güte hatte, sind folgende:

Specifisches Gewicht (t = 25.2) = 1.0425,
Lichtbrechungsvermögen für A = 1.4383,
» » D = 1.4441,
» » H = 1.4629.

	Gefunden	Berechnet
Brechungsäquivalent A	= 65.59	64.6
Dispersionsäquivalent H—A . .	= 3.68	2.92

Der Aether $C_8H_{12}O_3$ kann nun seiner Entstehung nach 3 Constitutionsformeln besitzen:

I. II. III.



Formel I wäre ein Vinylacetessigäther,
Formel II wäre ein Acetyltrimethylencarbonsäureäther,
während Formel III einen sauerstoffhaltigen Ring enthält.

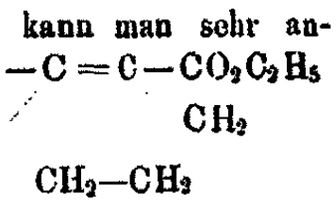
Zwischen diesen drei Formeln kann man mit Hülfe der magnetischen Rotation sehr scharf entscheiden.

Die berechnete Molecular-Rotation von Vinylacetessigäther (d. h. Allylacetessigäther $-CH_2$) = 9.360, die eines Körpers von der Formel III ist 9.100.[2])

---

[1]) Diese Zahlen sind, aus Gründen, welche in einer ausführlichen Publication besprochen werden sollen, etwas zu hoch ausgefallen. Die wirkliche Mol.-Rotation dieses Körpers ist wahrscheinlich etwa 8.31.

[2]) Die Molecular-Rotation eines solchen Körpers kann man sehr annähernd berechnen, wenn man von der Formel



(Molecular-Rotation = 10.123) den Werth der CH_2-Gruppe (1.023) abzieht.

Der Aether $C_8H_{12}O_3$ kann daher weder ein Vinylderivat sein, noch einen sauerstoffhaltigen Ring enthalten.

Er ist daher wahrscheinlich Acetyltrimethylencarbonsäureäther.

Das weitere Studium der Molecular-Rotation dieses Körpers bestätigt diese Annahme.

Ist dieser Aether ein Acetyltrimethylencarbonsäureäther, so muss er offenbar eine dem Trimethylendicarbonsäureäther

$$CO_2C_2H_5 - C - CO_2C_2H_5$$

$$CH_2 \quad CH_2$$

ganz analoge Constitution besitzen, d. h. die Gruppe $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C= \end{matrix}$ muss in beiden Aethern enthalten sein und daher in beiden Fällen den gleichen Werth haben.

Dies ist nun auch in der That der Fall. Zieht man von der Molecular-Rotation des Trimethylendicarbonsäureäthers (= 9.166) den Werth zweier Carbäthoxylgruppen ab (= etwa 6.26), so erhält man als Molecular-Rotation der Gruppe $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C= \end{matrix}$ die Zahl 2.906.

Zieht man jetzt in ähnlicher Weise von der Molecular-Rotation des Acetyltrimethylencarbonsäureäthers den Werth einer Acetyl- und einer Carbäthoxylgruppe (= etwa 5.38) ab, so ergiebt sich als Molecular-Rotation der Gruppe $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \quad\ \diagup \\ C= \end{matrix}$ die Zahl 3.056.

Es ist also klar, dass beide Aether die gleiche Gruppe $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ C= \end{matrix}$ enthalten und daher Trimethylenderivate sein müssen.

Um nun auf chemischem Wege die Richtigkeit der Auffassung dieses Körpers als Acetyltrimethylencarbonsäureäther zu bestätigen, haben wir denselben einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Wie schon in einer früheren Abhandlung [1]) erwähnt wurde, verbindet sich der Acetyltrimethylencarbonsäureäther leicht mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt und Bildung eines sehr dicken Oeles, welches noch nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Bessere Resultate erhält man, wenn man statt mit dem Acetyltrimethylencarbonsäureäther mit dem Benzoyltrimethylen arbeitet.

Die Acetyltrimethylen- und Benzoyltrimethylencarbonsäuren sind höchst wahrscheinlich analog constituirte Verbindungen. Das Ben-

[1]) Journ. Chem. Soc. XLVII, 845.

zoyltrimethylen verbindet sich mit Hydroxylamin sehr leicht unter Wasseraustritt und Bildung des Benzoyltrimethylenoxims[1]).

Es ist also sehr wahrscheinlich, dass das Benzoyltrimethylen und die Benzoyltrimethylencarbonsäure, wie die Acetyltrimethylencarbonsäure eine Ketongruppe enthalten.

Bei den verschiedenen Versuchen, welche zum Zweck der Ermittelung der Constitution dieser Körper angestellt wurden, ist besonders das Product der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf den Acetyltrimethylencarbonsäureäther eingehend untersucht worden.

Zum gleichen Resultate kommt man, wenn man von den beiden Aethern $CH_3 . CO-C(CH_2-CH_2)-CO_2C_2H_5$ und $CO_2C_2H_5-C(CH_2-CH_2)-CO_2C_2H_5$ den Werth des Acetessigäthers ($-H_2$) resp. des Malonsäureäthers ($-H_2$) abzieht.

Man erhält dann als Werth der Gruppe $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\|\quad\quad|\end{matrix}$ die Zahlen 2.443 resp. 2.264.

Aehnliche Schlussfolgerungen lassen sich, wenn auch nicht mit solcher Schärfe, aus den Messungen des Herrn Dr. Gladstone ableiten, und man kann daher mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass das erste Product der Einwirkung von Aethylenbromid auf Acetessigäther wirklich Acetyltrimethylencarbonsäureäther ist.

ω-Bromäthylacetessigäther,

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CH_2 . CH_2Br$$

Der Acetyltrimethylencarbonsäureäther verbindet sich sehr leicht mit Bromwasserstoffsäure unter Wärmeentwickelung und Bildung von ω-Bromäthylacetessigäther nach der Gleichung:

$$CH_3 . CO . C\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\\|\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + HBr = CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}H . CH_2 . CH_2Br,$$

eine Reaction, welche der Bildung der ω-Bromäthylmalonsäure[2]) aus der Trimethylendicarbonsäure ganz analog ist.

Um den Bromäthylacetessigäther darzustellen, löst man den reinen Acetyltrimethylencarbonsäureäther unter starker Abkühlung in der 3fachen Menge concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.85),

---

[1]) Journ. Chem. Soc. XLVII, 845.

[2]) Fittig und Röder, Diese Berichte XVI, 2593.

lässt dann etwa 10 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst in Eiswasser.

Der Bromäthylacetessigäther scheidet sich sofort als schweres Oel ab, welches durch Extrahiren mit Aether von der wässrigen Flüssigkeit getrennt werden kann. Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der nahezu reine Körper als schweres, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches für die Analyse behufs Entfernung von Spuren von Bromwasserstoffsäure über festem Kali im Vacuum einige Zeit stehen gelassen wurde.

Eine Brombestimmung gab folgende Zahlen, welche mit der Formel $C_8H_{13}BrO_3$ nur annähernd übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
Br	33.47	32.89 pCt.

Der Bromäthylacetessigäther ist ein camphorähnlich riechendes Oel, welches nicht destillirbar ist. Beim Stehen an der Luft färbt es sich nach und nach bräunlich unter Entwickelung von etwas Bromwasserstoffsäure. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht ein bromfreies bei 195° siedendes Oel, welches alle Eigenschaften des Aethylacetessigäthers besitzt. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali wird der Bromäthylacetessigäther leicht zersetzt unter Bildung von schwer fassbaren Producten. Bessere Resultate wurden bei der Verseifung mit Salzsäure erhalten, wobei unter Abspaltung von Kohlensäure der Acetopropylalkohol entsteht.

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CH_2.CH_2Br \\ \quad\quad\quad\quad CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2OH + CO_2 + C_2H_5OH + HBr.$$

Acetopropylalkohol, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$.

Kocht man ein Gemisch von 20 g Bromäthylacetessigäther, 5 g concentrirter Salzsäure und 20 g Wasser etwa 2 Stunden am Rückflusskühler, so löst sich das Oel nach und nach auf unter Bildung einer grünlich gefärbten, klaren Flüssigkeit. Um das Product der Reaction zu isoliren, wird die Masse mit festem kohlensaurem Kali gesättigt und das dabei sich ausscheidende Oel mit Aether mehrmals extrahirt. Nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers erhält man den rohen Acetopropylalkohol[1]) als ein dunkelbräunlich gefärbtes Oel, welches durch Destillation nicht gereinigt werden kann.

[1]) Die Entstehung dieses Acetopropylalkohols ist der von Lipp (Diese Berichte XVIII, 3275) beobachteten Bildung des Acetobutylalkohols aus dem Brompropylacetessigäther analog.

Die Reinigung dieses Alkohols bot nicht unerhebliche Schwierigkeiten. Als beste Reinigungsmethode erwies sich die folgende.

Schüttelt man den rohen Alkohol mit etwa der 5fachen Menge Wasser, so löst er sich darin fast klar auf, und die Lösung kann durch Filtriren von öligen Beimengungen leicht befreit werden. Schüttelt man jetzt die stark gefärbte Flüssigkeit etwa dreimal mit ganz reinem Aether aus, so gehen die Verunreinigungen in den Aether über, während der grösste Theil des Acetopropylalkohols in Lösung bleibt.

Um diesen zu gewinnen, sättigt man die wässrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und extrahirt das abgeschiedene Oel mehrmals mit Aether. Nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers erhält man ein nur schwach gefärbtes, sehr dickes Oel, welches nahezu reiner Acetopropylalkohol ist. Durch Wiederholung dieser Reinigung wurde schliesslich ein farbloses Oel erhalten, welches bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Berechnet für $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2OH$	Gefunden
C	58.82	59.57 pCt.
H	9.81	9.83 »

Dieser Ketonalkohol ist sehr unbeständig, weshalb bei der Analyse keine mit der Theorie sehr gut übereinstimmenden Zahlen resultirten. Er ist sehr leicht löslich in Wasser und kann der Lösung durch Extrahiren mit Aether nur schwierig vollständig entzogen werden. Die wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung besonders beim Erwärmen sehr leicht, nicht aber Fehling'sche Lösung.

Giebt man zu der wässrigen Lösung essigsaures Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich die Hydrazinverbindung als gelblich gefärbtes Oel sofort ab.

Ein interessantes Verhalten zeigt dieser Acetopropylalkohol beim Erhitzen.

Unter Abspaltung von Wasser bildet sich ein leicht flüchtiges, ätherisch riechendes Oel, welches wahrscheinlich ein Anhydrid ist.

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ \quad CH_2 \\ \quad CH_2 \\ \quad CH_2OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3.C(OH) \\ \quad CH \\ \quad CH_2 \\ \quad CH_2OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3.C \\ \quad CH \\ \quad CH_2 \\ \quad CH_2 \end{array} \diagup\!\diagdown O + H_2O.$$

Wenn wir bisher bei der geringen Quantität des uns zu Gebote stehenden Materials auch noch nicht entscheiden konnten, ob dieses Oel mit dem Acetyltrimethylen identisch oder isomer ist, so hoffen wir doch, durch die weitere Untersuchung diese Frage beantworten und

damit eine endgiltige Entscheidung über die Natur der Acetyltrimethylencarbonsäure beibringen zu können.

γ-Pentylenglykol, $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH_2 . CH_2(OH)$.

Der Acetobutylalkohol lässt sich nach Lipp (loc. cit.) durch Reduction leicht in das entsprechende δ-Hexylenglykol überführen. Es war also sehr wahrscheinlich, dass der Acetopropylalkohol sich ebenso verhalten und ein γ-Pentylenglykol geben würde, welches durch geeignete Behandlung mit Bromwasserstoffsäure ein Dibromid von der Formel $CH_3 . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2Br$ liefern sollte.

Giebt man zu der nicht zu verdünnten wässrigen Lösung des Acetopropylalkohols Natriumamalgam hinzu, so tritt unter Erwärmung leicht Reduction ein. Um die Reduction zu beschleunigen, erwärmt man gelinde auf dem Wasserbad und giebt Natriumamalgam so lange hinzu, bis eine deutliche Wasserstoffentwickelung bemerkbar ist.

Während der Reduction scheidet sich immer eine kleine Quantität einer harzigen Masse ab, welche durch Filtriren leicht entfernt werden kann. Das farblose Filtrat wird nun mit kohlensaurem Kali übersättigt und das sich ausscheidende Glykol mit Aether extrahirt.

Nach dem Trocknen über kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Pentylenglykol in nahezu reinem Zustande. Unterwirft man dieses Oel der fractionirten Destillation, so geht, wenn man sehr rasch destillirt, der grösste Theil als ein farbloses Oel zwischen 210—220° über. — Dabei zersetzt sich aber stets ein Theil in Wasser und das Anhydrid des Glykols, so dass es sehr schwer war, ein Präparat zu bekommen, welches selbst annähernd stimmende Zahlen bei der Analyse lieferte. Die besten Zahlen wurden mit einem Präparat erhalten, welches durch Durchleiten von trockenem Wasserstoffgas von Anhydrid möglichst befreit wurde.

	Berechnet für $CH_3 . CH(OH) . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$	Gefunden
C	57.69	58.07 pCt.
H	11.54	11.21 »

Das γ-Pentylenglykol bildet ein farbloses, sehr dickes Oel, welches in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist.

Erhitzt man dieses Glykol einige Zeit über seinen Siedepunkt, so destillirt neben Wasser ein leicht flüchtiges, farbloses Oel über, während in der Retorte eine bedeutende Quantität eines hochsiedenden Rückstandes zurückbleibt. Leichter und glatter erfolgt die Wasserabspaltung durch Erhitzen mit 50 — 60procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade.

Das Anhydrid des γ-Pentylenglykols bildet ein ätherisch riechendes, bei 78 — 83° siedendes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

	Berechnet für $CH_3.CH.CH_2.CH_2.CH_2.O$	Gefunden
C	69.77	69.45 pCt.
H	11.62	11.55 »

Demnächst wurde die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf das Pentylenglykol untersucht. Mischt man das Pentylenglykol mit sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.85), so löst es sich unter bedeutender Erwärmung leicht auf. Erwärmt man das Gemisch einige Zeit auf 80°, so wird allerdings ein Bromderivat gebildet, welches indessen nicht das gewünschte Dibromid, sondern das Monobromhydrin des γ-Pentylenglykols darstellt.

	Berechnet für $C_5H_{11}.BrO$	Gefunden
Br	47.90	47.33 pCt.

Das Monobromhydrin des Pentylenglykols bildet ein farbloses Oel, welches im Vacuum (bei 150 mm) zwischen 144 — 145° übergeht.

Wegen Mangel an Material haben wir das Dibromhydrin noch nicht darstellen können, indessen hoffen wir diese Versuche im bald grösseren Maassstabe ausführen zu können.

---

545. M. Conrad und M. Guthzeit: Untersuchungen über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Traubenzucker und Fruchtzucker.

[Mittheilungen aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]

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

In ihrer ersten Abhandlung[1]) über die Darstellung der Lävulinsäure sind B. Tollens und A. v. Grote zu dem Resultate gelangt, dass die beim Kochen des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Lävulinsäure ihre Entstehung hauptsächlich der Lävulose verdankt, da diese Zuckerart, für sich allein mit Schwefelsäure erhitzt, ergiebige Quantitäten jener Säure liefert, Dextrose dagegen hiervon nur schwer nachweisbare Spuren giebt, und da ferner bei der Zersetzung des Rohrzuckers neben Huminsubstanzen, Ameisensäure und

[1]) Ann. Chem. Pharm. 175, 181.

Lävulinsäure noch unveränderte Dextrose aber keine Lävulose nachgewiesen werden konnte. Die Frage, ob von den Componenten des Rohrzuckers, der Dextrose und Lävulose, es ausschliesslich die letztere ist, aus welcher die Säure sich bildet, suchten genannte Autoren in einer späteren Mittheilung[1]) präciser zu beantworten.

Es gelang ihnen darzustellen:

a) aus 50 g reiner Dextrose, 50 g Schwefelsäure und 450 g Wasser nach sechstägigem Kochen 0.0377 g lävulinsaures Silber;

b) aus 30 g Dextrose und 100 g concentrirter reiner Salzsäure nach eintägigem Kochen im Wasserbade 0.85 g lävulinsaures Zink.

Das Ergebniss ihrer verschiedenen Untersuchungen lässt sich etwa in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die durch langes Erhitzen mit Wasser und Säuren bewirkte Drehungsverminderung der Dextrose[2]) beruht darauf, dass ein Theil der Dextrose zerstört, resp. in andere Producte umgewandelt wird, während der Rest mit seinem ursprünglichen Drehungsvermögen erhalten bleibt.

2. Dextrose giebt ebenso wie Lävulose beim Kochen mit Schwefelsäure Lävulinsäure, allerdings in sehr unbedeutender Menge.

3. Durch Kochen mit Salzsäure wird Dextrose leicht zur Lävulinsäurebildung veranlasst, doch ist auch in diesem Falle die Ausbeute an Säure sehr gering.

4. Es besteht ein Zusammenhang zwischen Lävulinsäurebildung und Abscheidung von Huminsubstanzen.

Wollte man die Entstehung der Acetopropionsäure ausschliesslich auf die Zersetzung der Lävulose zurückführen, so müssten aus 100 g Rohrzucker, resp. aus 52.6 g Lävulose nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = C_5H_8O_3 + CH_2O_2 + H_2O$$

13.44 g Ameisensäure und 33.89 g Acetopropionsäure dargestellt werden können. Bei der quantitativen Spaltung des Rohrzuckers durch Salzsäure[3]) haben wir nun thatsächlich ein ähnliches Resultat erzielt, welches sogar mit der Annahme von Tollens, dass auch Dextrose eine kleine Menge Lävulinsäure liefert, in Uebereinstimmung zu bringen wäre, da wir nachweisen konnten, dass aus 100 g Rohrzucker (siehe Zersetzung 3 u. 4) 33.6—35.0 g Lävulinsäure und 13.5—14.2 g Ameisensäure sich bilden. Trotzdem diese Zahlen für obige Berechnung zu sprechen scheinen, hat sich bei genauerer Prüfung die Anschauung, Lävulinsäure entstehe hauptsächlich aus Lävulose, nur für

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 207.
[2]) Hesse, Ann. Chem. Pharm. 192, 172.
[3]) Diese Berichte XVIII, 439.

die Spaltung des Rohrzuckers mit verdünnter Schwefelsäure, nicht aber für die mit Salzsäure als richtig erwiesen, wie dies aus folgenden Versuchen zu ersehen ist.

I. Zersetzung von Dextrose und Lävulose mit verdünnter Schwefelsäure.

Um die beim Rohrzucker eingehaltenen Bedingungen auch bei seinen Componenten möglichst ebenso zu erfüllen, erhitzten wir die den 20 g Rohrzucker entsprechenden Mengen von Dextrose und Lävulose 17 Stunden lang mit derselben Quantität Säure und Wasser, wie wir in unserer ersten Abhandlung angegeben haben. Lävulose kam allerdings nur indirect zur Verwendung, da sie schwierig rein zu erhalten ist. Statt derselben nahmen wir Inulin, das nach Dragendorff[1]) durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Säure glatt in Lävulose übergeführt werden kann. Die Art und Weise der quantitativen Ermittelung und Berechnung der einzelnen Zersetzungsproducte haben wir schon bei der Spaltung des Rohrzuckers auseinander gesetzt und durch ein Beispiel veranschaulicht. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen. Der Uebersichtlichkeit und des Vergleiches halber stellen wir auch hier wieder die Ergebnisse unserer Arbeiten in Tabellen zusammen.

	Ingredienzien (ausgedrückt in Grammen)			Zersetzungsproducte (ausgedrückt in Grammen)			
	Zucker	Wasser	Schwefelsäure	Huminsubstanzen	Zucker unverändert	Acetopropionsäure	Ameisensäure
Dextrose	10.5	50	3.50	0.13	8.54	0.54	0.25
	10.5	25	1.75	0.20	8.87	0.56	0.23
Lävulose	10.5	25	1.81	2.60	Spuren	3.50	1.33
	10.5	20	1.71	2.90	Spuren	3.20	1.25

Berechnet man diese Zahlen auf 52.6 g Dextrose und Lävulose, d. h. auf die 100 g Rohrzucker entsprechenden Mengen, so ergeben sich im Mittel aus

	Huminsubstanzen	Dextrose	Acetopropionsäure	Ameisensäure
Dextrose 52.6	0.83	43.70	2.78	1.21
Lävulose 52.6	13.78	—	16.78	6.46
Rohrzucker . 100 =	14.61	43.70	19.56	7.67

[1]) Jahresbericht 1872, 929.

Es ist dies annähernd dasselbe Resultat, das wir bei der Spaltung des Rohrzuckers durch verdünnte Schwefelsäure constatiren konnten. Nimmt man das Mittel von den fünf früher mitgetheilten Zersetzungen, so liefern

	Huminsubstanzen	Dextrose	Acetopropionsäure	Ameisensäure
100 g Rohrzucker . .	16.6	43.3	17.5	8.1

Bei der Zersetzung des Rohrzuckers durch Schwefelsäure entstammt also der grösste Theil der Huminsubstanzen (etwa 94 Procent der Gesammtmenge) und der Acetopropionsäure (etwa 85 Procent der ganzen Ausbeute) der Lävulose, diese selbst verschwindet dabei fast vollständig, während etwa 83 Procent der bei der Inversion entstandenen Dextrose unverändert bleiben.

II. Zersetzung von Dextrose und Lävulose mit verdünnter Salzsäure.

Es wurde dasselbe Verfahren eingehalten wie bei der Zersetzung des Rohrzuckers mit Salzsäure. In der beifolgenden Tabelle sind die gewonnenen analytischen Daten zusammengestellt:

	Ingredienzien (ausgedrückt in Grammen)			Zersetzungsproducte (ausgedrückt in Grammen)			
	Zucker	Wasser	Chlorwasserstoff	Huminsubstanzen	Zucker unverändert	Acetopropionsäure	Ameisensäure
Dextrose	10.5	50	4.42	0.9	3.07	3.10	1.24
	10.5	50	4.78	1.0	2.73	3.10	1.35
Lävulose	10.5	50	4.34	2.12	—	3.57	1.72
	10.5	100	5.00	2.12	—	3.84	1.75
	10.5	50	4.87	2.12	—	4.09	1.73

Rechnet man diese Zahlen auch hier wieder auf 52.6 g Dextrose und Lävulose um, so ergiebt sich folgendes Resultat:

	Huminsubstanzen	Dextrose (unverändert)	Acetopropionsäure	Ameisensäure
Dextrose 52.6 g liefern	4.76	14.52	15.53	6.51
Lävulose 52.6 g liefern	10.65	—	16.28	8.78
Rohrzucker 100 g liefern	15.41	14.52	34.81	15.29

d. h. es entsteht aus 52.6 g Dextrose und 52.6 g Lävulose ebenso viel Acetopropionsäure und Ameisensäure, wie wir früher bei der Zer-

setzung von 100 g Rohrzucker mit dem nämlichen Säurequantum nachweisen konnten. Dass aus Rohrzucker und Salzsäure eine so ergiebige Ausbeute an Acetopropionsäure erzielt wird, beruht darauf, dass die Dextrose, die von 7—8procentiger Schwefelsäure nur in geringem Maasse angegriffen wird, mit 8—10 procentiger Salzsäure nicht viel weniger Acetopropionsäure liefert als Lävulose. Das Gewichtsverhältniss zwischen Ameisensäure und Acetopropionsäure ist annähernd bei allen Zersetzungen dasselbe (im Durchschnitt 1:2.35). Die Mengen von Huminsubstanzen sind bei der Behandlung des Rohrzuckers mit Schwefelsäure wie mit Salzsäure nahezu gleich, nur werden durch erstere Säure im Mittel etwa 5.7 Procent, durch letztere 30.8 Procent der gesammten Huminstoffe aus Dextrose gebildet.

Da Tollens aus 30 g Dextrose und 100 g concentrirter Salzsäure nur 0.85 g lävulinsaures Zink darstellen konnte und daher die nach obigem Verfahren ermittelte Ausbeute an Acetopropionsäure uns höchlichst überraschte, suchten wir aus einer Zersetzungsmasse der Dextrose, die nach der titrimetrischen Bestimmung 10.5 g Säure enthalten sollte, diese zu isoliren, und erhielten durch Extraction mit Aether in der That 8.5 g. Von diesen gingen zwischen 220°—250° etwa 7 g über, die durch den bei 39° liegenden Schmelzpunkt und Ueberführung in das charakteristische Silbersalz (Ag = 48.43 pCt. berechnet, 48.60 pCt. gefunden) unzweifelhaft Acetopropionsäure erkannt wurden.

Wir wiederholten dann noch den Versuch von Tollens in der Weise, dass wir 10.5 g Traubenzucker mit 50 ccm concentrirter reiner Salzsäure (enthaltend 22.25 g Chlorwasserstoff) im Einschmelzrohre 17 Stunden lang im Wasserbade erhitzten. Es entstanden 4.5 g Huminsubstanzen, von Dextrose waren nur Spuren zu finden, Acetopropionsäure oder irgend eine andere Säure konnte garnicht nachgewiesen werden.

Concentrirte Salzsäure wirkt also auf Dextrose und wohl auch auf die übrigen Zuckerarten in ganz anderer Weise ein als verdünnte, und der vermehrten Huminausscheidung entspricht keineswegs eine grössere Ausbeute an Acetopropionsäure oder Ameisensäure. Dass Tollens in diesem Falle überhaupt Acetopropionsäure nachweisen konnte, ist rein zufällig und konnte nur geschehen, weil er die Dextrose im offenen Kolben mit concentrirter Salzsäure erhitzte, wodurch diese natürlich bald verdünnter wurde.

Welchen Einfluss einerseits die Concentration der Salzsäure oder Schwefelsäure und andererseits die Zeitdauer des Erhitzens auf die Zersetzung der Zuckerarten ausübt, ist bisher noch nicht eingehender studirt. Dass auch sehr verdünnte Säuren die Bildung von Acetopropionsäure verursachen können, geht aus den exacten Versuchen von Soxlett[1]) hervor. Erhitzt man nach dessen Angaben 9.5 g Rohrzucker

[1]) Journ. für prakt. Chem. 21, 235.

mit 800 ccm verdünnter Salzsäure (enthaltend 0.72 g Chlorwasserstoff) 30 Minuten lang, so geht die Inversion glatt vor sich, bei dreifacher Erhitzungsdauer werden hingegen schon deutlich wahrnehmbare Mengen Zucker zerstört. Aehnliche Resultate erhielt Meissl[1]), als er Traubenzucker mit 3procentiger Salzsäure erhitzte.

Salomon[2]) führt als Grund für das stets beobachtete Zurückgehen des Drehungswinkels bei fortgesetztem Kochen der Stärke mit verdünnter Schwefelsäure die eintretende Zerstörung des fertig gebildeten Traubenzuckers an. Man weiss zwar, dass eine Beschleunigung der Verzuckerung der Stärke durch Verwendung concentrirterer Säuren bis zu einem gewissen Grade erreicht wird, aber trotzdem bedient man sich in der Praxis höchstens einer zweiprocentigen Säure, um die Lävulinsäurebildung zu vermeiden. Aus demselben Grunde pflegt man nach Allihn's[3]) Angaben in den Stärkezuckerfabriken mit einer 1—2procentigen Säure die Kochdauer nicht über 6 Stunden auszudehnen. Dass die Zeitdauer des Erhitzens von grossem Belang ist, zeigt ferner eine Arbeit von Sieber[4]). Derselbe hat auf die leichte Zerstörbarkeit der Lävulose durch Salzsäure und die Resistenz des Traubenzuckers diesem Eingriffe gegenüber eine Methode zum Nachweis von Stärkesyrup im Honig gegründet. Danach wird durch dreistündiges Erhitzen von 2.5 g eines Gemisches von Dextrose und Lävulose mit 160 ccm 7½ procentiger Salzsäure die Lävulose vollständig, der Traubenzucker nur zum geringsten Theile zersetzt, während bei unseren Versuchen mit 8½ procentiger Salzsäure nach 17stündigem Kochen 60—70 pCt. der gesammten Dextrose zerstört werden.

Ueber den Einfluss, welchen die Erhitzungsdauer sowie die Concentration der Säuren auf die Spaltung der Dextrose und Lävulose ausüben, werden wir vielleicht später noch berichten.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 25, 127.
[2]) Journ. für prakt. Chem. 28, 129.
[3]) Journ. für prakt. Chem. 22, 78.
[4]) Zeitschrift für analyt. Chem. 24, 138.

546. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Zersetzung des Milchzuckers durch verdünnte Salzsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Forstlehranstalt Aschaffenburg.]
(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit ist es Tollens und Roderwald[1]) gelungen, Lävulinsäure als Spaltungsproduct des Milchzuckers nachzuweisen. Sie erhitzten 100 g Milchzucker mit 200 g 5 procentiger Schwefelsäure oder verdünnter Salzsäure 14 Tage lang und gewannen dabei Acetopropionsäure und Ameisensäure in etwa derselben Menge, wie sie früher schon die Dextrose lieferte. In einer späteren Abhandlung constatirten Tollens und Kent[2]), dass von den beiden Componenten des Milchzuckers nicht nur die Dextrose, sondern auch die Galactose fähig ist, neben Huminsubstanzen und Ameisensäure Acetopropionsäure zu erzeugen. —

Um die Spaltungsproducte annähernd quantitativ zu bestimmen, verfuhren wir wie bei der Zersetzung des Rohrzuckers, das heisst, wir erhitzten Milchzucker mit 9—10 procentiger Salzsäure 17 Stunden lang am Rückflusskühler im Kochsalzbade. Bei der Voraussetzung, dass ausser Acetopropionsäure und Ameisensäure keine andere organische Säure entstanden ist, können wir das Ergebniss unserer Versuche in folgender Tabelle zusammenfassen:

	Ingredienzien (ausgedrückt in Grammen)			Zersetzungsproducte (ausgedrückt in Grammen)			
	Milchzucker mit Krystallwasser	Wasser	Chlorwasserstoff	Huminsubstanzen	Unveränderte Glycosen	Acetopropionsäure	Ameisensäure
1	21	50	4.87	3.68	5.54	6.29	2.39
2	21	50	5.00	3.94	[3])	5.80	2.24
3	10.5	50	4.87	1.60	[3])	3.32	1.33

Nach unseren früheren Beobachtungen[4]) erhält man durchschnittlich aus

	Huminsubstanzen	Galactose u. Dextrose unverändert	Acetopropionsäure	Ameisensäure
Dextrose 52.5 g . . .	4.76	14.52	15.53	6.51
Galactose 52.5 g . . .	8.40	16.60	14.22	5.40
= Milchzucker 105.0 würden abgeben . .	13.16	31.12	29.75	11.91
während nach obiger Tabelle sich berechnet	18.03	27.70	31.20	12.13

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 231. [2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 227.
[3]) Die Zuckerbestimmung wurde nicht ausgeführt.
[4]) Diese Berichte XVIII, 2905.

Die nur schwierig ausführbaren und mit vielen Fehlerquellen behafteten Bestimmungen der Huminsubstanzen und der unveränderten Glycosen sind, wie auch in den früheren Abhandlungen, nicht gerade zufriedenstellend, dagegen zeigen die Untersuchungen über die Ausbeuten an Acetopropionsäure und Ameisensäure, soweit es unsere Methode zulässt, möglichste Uebereinstimmung und geben ein klares Bild, in welcher Weise Dextrose und Galactose bei der Zersetzung des Milchzuckers betheiligt sind. —

Im Anschluss an diese Arbeit wollen wir noch eine Uebersicht über das Verhalten äquivalenter Mengen der verschiedenen Zuckerarten bei 17 stündigem Erhitzen mit 9—10 procentiger Salzsäure geben.

	Huminsubstanzen	Unveränderte Glycosen	Acetopropionsäure	Ameisensäure
100 Rohrzucker liefern .	18.9	20.6	33.2	13.8
100 Milchzucker (wasserfrei) liefern	18.0	27.7	31.2	12.1
105 Dextrose liefern . .	9.5	29.0	31.1	13.1
105 Lävulose liefern .	21.3	—	39.6	17.6
105 Galactose liefern .	16.8	33.2	28.4	10.8
105 Arabinose liefern .	43.0	—	12.4	4.2

547. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Phenylglycolsäure Plöchl's.

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

Vor einiger Zeit hat Plöchl[1]) durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid einen Körper von der Zusammensetzung: $C_{32}H_{24}N_2O_5$ erhalten, den er als das Anhydrid einer Benzoylimidozimmtsäure betrachtet. Die Säure selbst, welcher er folgende Constitution zuschreibt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ HOOC.CH \end{matrix} > N.COC_6H_5$$

bekam er aus dem Anhydrid durch Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure.

[1]) Diese Berichte XVI, 2815.

Als er nun die sogenannte Benzoylimidozimmtsäure der Einwirkung von Alkalien oder einer energischeren Einwirkung von Mineralsäure unterwarf, gewann er eine mit der Phenoxacrylsäure isomere Oxysäure, die mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung giebt.

Diese Oxysäure erklärt Plöchl für die wahre Phenylglycidsäure:

$$C_6H_5 . CH . CH . CO_2H$$
$$\qquad\qquad O$$

während er die von meinem Vater dafür gehaltene Glaser'sche Phenoxacrylsäure als β-Hydroxyzimmtsäure anspricht.

Diese Ansicht Plöchl's über die Constitution der Oxysäure schien mir weder durch seine Versuche noch durch seine Erläuterungen hinreichend gestützt. Auch konnte ich der Auseinandersetzung Plöchl's über die Bildung und Constitution der der Oxysäure vorausgehenden Verbindungen nicht beipflichten. Ich hielt es deshalb für wünschenswerth, zunächst die Oxysäure, die mir nach ihrer Entstehung und ihrem Verhalten Phenylpyrotraubensäure zu sein schien, einer nähern Untersuchung zu unterwerfen. Bestätigte sich meine Annahme, so mussten natürlich auch die anderen von Plöchl dargestellten Verbindungen: das Anhydrid und die bei 225° schmelzende Säure daraus[1]), dann das Lactimid der Benzoyldiamidohydrozimmtsäure, sowie die bei 131° schmelzende Benzoylamidozimmtsäure[2]) einem erneuten Studium unterworfen werden.

Heute will ich nur kurz angeben, dass die Phenylglycidsäure Plöchl's wohl charakterisirte Hydroxylamin- und Phenylhydrazinverbindungen liefert und die Laubenheimer-Victor Meyer'sche Thiophenreaction giebt. Ich zweifle desshalb nicht mehr, dass sie wirklich Phenylpyrotraubensäure ist, und behalte mir vor, meine Erfahrungen über diese Oxysäure, sowie über die anderen oben erwähnten Verbindungen von Plöchl in einer ausführlichen Abhandlung mitzutheilen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2815.

[2]) Diese Berichte XVII, 1616.

548. A. Ladenburg: Synthese der activen Coniine.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

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

Anschliessend an eine frühere Veröffentlichung (vergl. diese Berichte XIX, 439), will ich heute die dort gemachten vorläufigen Angaben bestätigen und vervollständigen.

Ich habe die damals mitgetheilten Versuche jetzt in grösserem Maassstab und mit chemisch reinem Material wiederholt, so dass die folgenden Angaben auf Sicherheit Anspruch machen können.

Das zu den Versuchen verwendete α-Picolin war nach der von Lange[1]) angegebenen Methode gereinigt und sott constant von 128°—129°. Daraus wurde durch je 10stündiges Erhitzen mit Paraldehyd auf 250°—260° in zugeschmolzenen Röhren α-Allylpyridin dargestellt. Die Ausbeute ist eine ziemlich schlechte. Sie konnte dadurch erhöht werden, dass das unverändert gebliebene α-Picolin von dem Reactionsproduct getrennt und wieder der Einwirkung von Paraldehyd ausgesetzt, und dieses noch zweimal wiederholt wurde. So gelang es aus 1 kg Robpicolin 380 g reines α-Picolin und daraus 45 g Allylpyridin zu gewinnen.

Zur Abscheidung des letzteren wurde das Reactionsproduct zunächst in stark saurer Lösung mit Wasser destillirt, bis kein Oel mehr überging. Der Rückstand ward mit Alkali übersättigt und abermals der Destillation unterworfen. Zunächst geht eine klare wässrige Flüssigkeit über, welche namentlich unverändertes Picolin enthält, später destillirt daneben ein Oel, welches besonders aufgefangen wurde. Aus den Destillaten wurde durch Kali die Base abgeschieden und über Kali getrocknet. Daraus wurde durch vielfache Fractionirung das Allylpyridin als eine zwischen 187.5°—192.5° siedende Flüssigkeit gewonnen.

Die Analyse des von 189°—190° siedenden Antheils gab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	81.04	80.67 pCt.
H	7.72	7.56 »
N	11.49	11.77 »

Das spezifische Gewicht der Base bei 0° ist 0.9595. Sie ist stark lichtbrechend, in Wasser schwer löslich, besitzt einen deutlichen Conyringeruch und färbt beim Stehen mit Kali sich und das Kali roth.

Das Platindoppelsalz ist schwer löslich und krystallisirt selbst aus verdünnten Lösungen in schönen Nadeln aus. Es schmilzt bei

[1]) Diese Berichte XVIII, 3436.

185°—186° unter Zersetzung und besitzt bei 100° getrocknet die Formel:

$$[C_5H_4(C_3H_5)NHCl]_2PtCl_4.$$

	Gefunden	Berechnet
Pt	29.84	30.06 pCt.

Das Goldsalz fällt ölig, erstarrt aber fast momentan zu kleinen Nadeln, die aus heissem salzsäurehaltigem Wasser, in welchem sie übrigens schwer löslich sind, ohne Zersetzung umkrystallisirt werden können. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 135°—136°.

Das Quecksilberdoppelsalz ist besonders schwer löslich und fällt sofort krystallinisch. Es löst sich in heissem Wasser, fällt aber nicht wieder aus.

Das Jodcadmiumsalz fällt ölig, erstarrt aber langsam zu unschönen Krystallen.

Um festzustellen, dass dieses Allylpyridin noch der α-Reihe angehöre, wurde dasselbe in üblicher Weise d. h. nach Weidel's Vorschrift oxydirt. Dabei wurde ein in heissem Wasser vollständig lösliches Kupfersalz erhalten, das seinem ganzen Verhalten nach als picolinsaures Kupfer betrachtet werden durfte. Die daraus dargestellte, in Wasser leicht lösliche Säure schmolz bei 133°, war also mit Picolinsäure identisch.

Die Reduction des α-Allylpyridins zu α-Propylpiperidin geschah durch Natrium in alkoholischer Lösung bei Siedetemperatur und lieferte nahezu quantitative Ausbeute. Das direct gewonnene Chlorhydrat ist nach Krystallisation aus Alkohol chemisch rein, wie folgende Zahlen zeigen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{17}NHCl$
C	59.01	58.75 pCt.
H	11.16	11.02 »
Cl	21.28	21.66 »
N	8.69	8.57 »
	100.14	100.00 pCt.

Der Schmelzpunkt dieses Salzes lag bei 203°—205°. Es krystallisirt in weissen seideglänzenden luftbeständigen Nadeln. Die daraus abgeschiedene Base sott der Hauptmenge nach bei 166°—167° und gab bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	75.71	75.60 pCt.
H	13.61	13.39 »

Diese Base zeigt die grösste Aehnlichkeit mit Coniin und darf als chemisch identisch damit betrachtet werden. Ihr Geruch und ihr Verhalten gegen Wasser stimmen durchaus überein, das spezifische Ge-

wicht bei 0° wurde zu 0.8626 gefunden, das von Coniin habe ich früher (diese Berichte XVII, 1679) zu 0.8625 angegeben.

Das Platindoppelsalz des α-Propylpiperidins ist in Wasser ungemein löslich und wird beim Eindampfen zunächst als Oel erhalten, das beim Stehen zu krystallinischen Warzen erstarrt, welche auch in Aether-Alkohol sehr löslich sind. Das Golddoppelsalz fällt als Oel. Ueber das Jodcadmiumdoppelsalz ist früher schon (loc. cit.) berichtet worden, ebenso über das Verhalten gegen salpetrige Säure. Obgleich alle diese Angaben mit den bei Coniinsalzen beobachteten Eigenschaften übereinstimmen, so schien es mir doch nöthig, die chemische Identität beider Basen noch durch einen besonderen Versuch nachzuweisen, was ich durch die Verwandlung des Propylpiperidins in Conyrin ausführte.

Schon vor einigen Jahren, kurz nach ihrer Entdeckung[1]) habe ich diese Reaction unter Anwendung von natürlichem Coniin wiederholt und die Eigenschaften des Conyrins näher studirt. Die Angabe, dass dieses eine fluorescirende Base sei, war mir namentlich auffallend, da weder die Homologen noch die Isomeren diese Eigenschaft besitzen und ich konnte schliesslich auch constatiren, dass dem reinen Conyrin die blaue Fluorescenz nicht zukommt, während das Rohproduct dieselbe sehr deutlich zeigt. Offenbar rührt diese Fluorescenz von einem Nebenproduct her, das ziemlich hartnäckig dem Conyrin anhaftet.

Scheidet man aber aus dem Rohproduct das unveränderte Coniin durch salpetrige Säure ab, verwandelt die zurückbleibende Base in Platinsalz und regenerirt daraus wieder das Conyrin, so erhält man eine selbst in directem Sonnenlicht nicht mehr fluorescirende Base.

Genau die gleichen Erscheinungen beobachtet man bei der Darstellung von Conyrin aus α-Propylpiperidin. Auch hier zeigt das Rohproduct die blaue Fluorescenz, während die gereinigte Base frei davon ist. Diese besitzt auch denselben Geruch und dieselbe Schwerlöslichkeit in Wasser. Das daraus dargestellte Platinsalz schmilzt bei 158°—160°, während ich den Schmelzpunkt des Conyrinplatins zu 159°—160° bestimmt habe. Die Zusammensetzung entspricht der des Conyrinplatins, wie die Platinbestimmung beweist:

	Gefunden	Berechnet
Pt	29.94	29.87 pCt.

Auch die Krystallform beider Salze stimmt überein. Das Conyrinplatin aus natürlichem Coniin hat Hr. Prof. Hiortdahl schon vor zwei Jahren zu messen die Güte gehabt, und hat mir darüber u. A. folgende Angaben gemacht: die Krystalle sind monoklin und es ist

$$a:b:c = 1.0614:1:1.5374$$
$$\beta = 87°8'.$$

[1]) Vergl. Hofmann, diese Berichte XVII, 825.

Die krystallographische Untersuchung der aus der synthetischen Base gewonnenen Krystalle verdanke ich Hrn. Coll. Laspeyres, der dabei den obigen durchaus ähnliche Resultate fand. Es wurden allerdings Winkeldifferenzen bis ½ Grad und selbst darüber constatirt, die aber durch die ungünstige Beschaffenheit der Krystalle, welche keine genaue Messung gestatteten, ihre Erklärung finden. Das optische Verhalten beider Krystalle war dasselbe.

Aus der Gesammtheit dieser Thatsachen darf man den Schluss ziehen, dass das α-Propylpiperidin mit dem Coniin chemisch identisch ist, wobei ich besonderen Werth darauf lege, dass nicht nur die daraus darstellbaren Propylpyridine, sondern auch die gleichzeitig als Nebenproduct auftretenden fluorescirenden Körper identisch sind.

Die physiologische Wirkung des α-Propylpiperidins ist mit der des Coniins durchaus identisch, was aus Versuchen meines Collegen des Hrn. Prof. Falck hervorgeht. Derselbe konnte nachweisen, dass nicht nur die qualitativen Erscheinungen nach der Vergiftung eines Thieres durch diese Basen dieselben sind, sondern dass auch die letalen und aletalen Dosen beider gleich sind.

Bei Versuchen mit weissen Mäusen fand er diese auf 1 kg Körpergewicht berechnet:

	Letal	Aletal
Bei Coniin l. . . .	0.07583	0.07495
Bei α-Propylpiperidin	0.07580	0.07483

Doch ist das α-Propylpiperidin mit dem Coniin physikalisch isomer, denn abgesehen von der früher (l. c.) schon erwähnten Schmelzpunktsdifferenz der beiden Chlorhydrate, ist auch das erstere optisch inactiv, während das Coniin den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenkt.

Es blieb also noch die Aufgabe zu lösen, das α-Propylpiperidin event. in seine beiden optisch activen Isomeren zu spalten.

Zunächst versuchte ich dies durch Anwendung von Penicillium glaucum zu erreichen. Hr. College Reinke hatte die Güte feststellen zu lassen, dass die Entwicklung dieses Pilzes in einer geeigneten Nährlösung nicht wesentlich beinträchtigt wurde, so lange sie mit weniger als 0.001 Coniinsalz versetzt war. Es wurden daher in Lösungen, etwa 0.05 pCt. weinsaures α-Propylpiperidin, etwas überschüssige Weinsäure, einige unorganische Nährsalze enthaltend, nach Sterilisation einige Sporen von Penicillium glaucum ausgesät. Es fand eine mässige Entwicklung des Pilzes statt, die nach etwa 6 Wochen stillstand. Der Versuch wurde dann unterbrochen und die zurückgebliebene Base, deren Gewicht dem der angewandten nahezu gleich war, wiedergewonnen. Sie erwies sich als vollständig inactiv.

Nun wurde versucht, eine Trennung der Isomeren durch Krystallisation der Salze zu erreichen. Dabei dachte ich zunächst an das

rechtsweinsaure Salz, da nach Pasteur Löslichkeitsunterschiede von Salzen der Rechts- und Linksweinsäure mit optisch activen Körpern beobachtet wurden.

Das saure rechtsweinsaure Coniin ist von Schorm[1]) dargestellt und untersucht worden und dieser hatte schon vor längerer Zeit die Freundlichkeit, mir einige Krystalle dieses schönen Salzes zuzusenden. Bringt man einen Splitter desselben in eine durch rasches Eindampfen sehr concentrirte Lösung von α-Propylpiperidinbitartrat[2]), so beginnt diese langsam zu krystallisiren, was durch Rühren befördert werden kann. Nach 5—6 Tagen wurde so ein in einem Syrup eingebetteter Krystallbrei erhalten, der auf Fliesspapier gebracht wurde, das den Syrup langsam aufsaugte. Die Krystalle wurden dann wiederholt stark abgepresst, bis eine ganz trockene weisse Krystallmasse hinterblieb. Diese wurde durch Kali zerlegt, die Base abdestillirt und nach dem Trocknen im Laurent'schen Halbschattenapparat auf ihr optisches Verhalten untersucht. Sie war optisch activ, rechtsdrehend und zeigte fast genau denselben Drehungswinkel (11° 46′ bei 1 dcm Länge), wie das natürliche unter denselben Bedingungen (11° 40′ für 1 dcm Länge).[3]) Daraus berechnet sich für die synthetische Base $\alpha_D = 13°.87$,

für Coniin $\alpha_D = 13°.79$.

Der Schmelzpunkt des Chlorhydrates der synthetischen activen Base ward in Roth's Apparat zu 217°.5, der des Coniins zu 217°.5 bis 218°.5 gefunden.

Damit ist die vollständige Identität des Coniins mit dem rechtsdrehenden α-Propylpiperidin erwiesen.

Ich versuchte nun, aus den Mutterlaugen des krystallinischen Bitartrats, dem vom Fliesspapier aufgenommenen Syrup, das linksdrehende Coniin zu isoliren. Dasselbe wurde daher auf Base verarbeitet und diese auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Sie zeigte im dcm-Rohr eine Linksdrehung von 4° 30′, was darauf hinwies, dass sie noch Rechtsconiin enthielt. Sie wurde desshalb wieder in Bitartrat verwandelt und in die übersättigte Lösung ein Kryställchen von rechtsweinsaurem Coniin gelegt. Jetzt aber krystallisirte selbst nach 24stündigem Stehen nichts mehr aus, sodass diese Methode zur Herstellung von reinem Linksconiin nicht verwendbar ist. Ich versuchte daher dieses Ziel durch ein anderes Salz zu erreichen, wobei mich folgende Ueberlegung leitete. Vielfach, so bei den verschiedenen activen Modificationen der Mandelsäure[4]) und der Wein-

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1765.

[2]) Vergl. Gernez, Comptes rendus 63, 843.

[3]) Im natürlichen Coniin scheint bisweilen inactives Propylpiperidin vorzukommen, da der Drehungswinkel bisweilen geringer gefunden wird.

[4]) Lewkowitsch, Diese Berichte XVI, 1568.

säureäther[1]), hat man beobachtet, dass die Schmelzpunkte der optisch activen und optisch inactiven Isomeren verschieden sind. Dies hat sich auch in dieser Untersuchung bei den Schmelzpunkten der Chlorhydrate (s. o.) gezeigt. Dagegen hatte ich schon früher (l. c.) nachgewiesen, dass die Schmelzpunkte der Jodcadmiumsalze von Coniin und synthetischem α-Propylpiperidin identisch sind. Sollte diese Uebereinstimmung nur eine zufällige sein, oder durfte man annehmen, dass bei der Krystallisation des Jodcadmiumsalzes die Linksmodification in Lösung geblieben war und die Krystalle bereits das Salz des Rechtsconiins darstellten? Der Versuch musste darüber entscheiden. Die oben erwähnte linksdrehende Base wurde in Jodcadmiumsalz verwandelt, welches ölig ausfiel, aber alsbald krystallinisch wurde. Die Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt und umkrystallisirt. Dann wurden sie sowohl als die Mutterlauge auf Base verarbeitet und diese auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Dabei ergab sich die Drehung der aus den Krystallen gewonnenen Base zu $-2^0\,48'$ im dcm-Rohr. Die Base aus der Mutterlauge genügte nicht zur Füllung des Rohrs und wurde desshalb in 50 procentiger absolut alkoholischer Lösung benutzt. So wurde eine Drehung von $-3^0\,30'$ constatirt, während natürliches Coniin in nahezu 50 procentiger alkoholischer Lösung eine Drehung von $3^0\,10'$ zeigte. Daraus geht hevor, dass es mir gelungen war, auch das Linksconiin in nahezu reinem Zustand zu isoliren.

Hier darf ich noch darauf hinweisen, dass durch diese Untersuchungen die erste vollständige Synthese eines Alkaloids realisirt ist, wenn man Alkaloide als diejenigen Pflanzenbasen definirt, welche mit dem Pyridin in näherer Beziehung stehen, oder überhaupt einen stickstoffhaltigen Kern besitzen.

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne in dankbarer und wehmüthiger Erinnerung meines früheren Assistenten Dr. Laun zu gedenken, der mich bei dem ersten Theil dieser Untersuchungen, ebenso wie bei vielen früheren mit seltenem Eifer und Geschick unterstützte, und dessen früher und tragischer Tod allein ihn an der Vollendung einer mit Glück begonnenen Carrière hinderte.

[1]) Anschütz, Diese Berichte XVIII, 1397.

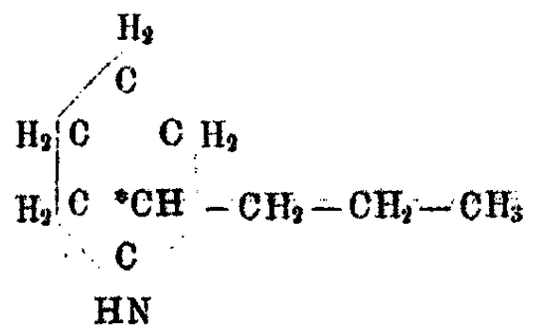
549. A. Ladenburg: Ueber das spezifische Drehungsvermögen der Piperidinbasen.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Der in der vorstehenden Untersuchung geführte Nachweis, dass das α-Propylpiperidin sich in 2 optisch active Isomere spalten lässt, hat in mir den Wunsch rege werden lassen, die Piperidinbasen zu einer Prüfung der Le Bel-Van't Hoff'schen Hypothese zu verwerthen.

Die Constitution des α-Propylpiperidins, welche in nebenstehender Figur ihren schematischen Ausdruck findet,



zeigt an, dass als asymmetrischer Kohlenstoff nur das in der Figur mit einem Stern versehene α-Kohlenstoffatom, das mit C_3H_7 in Verbindung steht, betrachtet werden kann. Daraus ergiebt sich ohne weiteres, dass alle α-Alkylderivate des Piperidins in ähnlicher Weise in optisch active Isomere spaltbar sein müssen. Diese Ansicht habe ich bereits an dem α-Pipecolin und an dem α-Aethylpiperidin bestätigen können. Beide lassen sich mit Hülfe ihrer rechtsweinsauren Salze in optisch active Körper spalten. Das α-Rechtspipecolin habe ich wohl schon in reinem Zustand erhalten, es besitzt ein spezifisches Drehungsvermögen von 21.8°.

Soweit hat sich also die erwähnte Hypothese durchaus bestätigt, es fragt sich aber nun, ob die β- und γ-Alkylderivate des Piperidins keine analoge Spaltung erleiden können, was ja der Theorie nach nicht möglich sein darf. Mit Versuchen in dieser Richtung bin ich beschäftigt, will aber nicht unterlassen, meinem Assistenten stud. Nauck, der mich sowohl bei diesen, als bei dem zweiten Theil der in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen mit Eifer unterstützte, besten Dank zu sagen.

550. A. Ladenburg: Ueber die Identität des Cadaverin mit dem Pentamethylendiamin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Als ich vor einigen Monaten das Pentamethylendiamin beschrieb[1]), wies ich auf die Wichtigkeit dieses Körpers hin und sprach die Vermuthung aus, dass eine der Basen, welche Brieger durch Fäulniss des Fleisches erhalten habe[2]), eine damit ähnliche Constitution besitzen könne. Diese Vermuthung hat unerwartet rasch Bestätigung erfahren.

Brieger, der seitdem seine Untersuchungen mit ebensoviel Eifer als Geschick fortgeführt hat, beschrieb vor Kurzem eine aus Leichen isolirte Base, der er den Namen Cadaverin und die Formel $C_5H_{14}N_2$ beilegte[3]). Von seinem Schüler und Mitarbeiter Bocklisch wurde dieselbe Base bei der Fäulniss von Fischfleisch gefunden[4]). Bei der näheren Untersuchung dieser Base zeigte sie sich mit dem oben erwähnten Pentamethylendiamin so ähnlich, dass Brieger geneigt war, eine Identität beider anzunehmen, doch schien ihm eine directe Vergleichung beider Basen nothwendig und er sandte mir eine kleine Quantität reines Cadaverin mit der Bitte, diese Vergleichung vorzunehmen.

Das Folgende enthält den Bericht über diese Versuche:

In Bezug auf Siedepunkt, Löslichkeitsverhältnisse und Geruch findet zwischen beiden Basen vollständige Uebereinstimmung statt. Auch die qualitativen Reactionen sind gleich und stimmen mit denen von Bocklisch (loc. cit.) angegebenen überein mit Ausnahme der dort erwähnten durch Ferridcyankalium hervorgerufenen schwach blauen Färbung, die ich bei beiden Präparaten nicht beobachtet habe.

Das Quecksilberdoppelsalz des Pentamethylendiamins, das ich bisher nicht beschrieben habe, wurde jetzt durch Vermischen wässeriger Lösungen von Sublimat mit Pentamethylendiaminchlorhydrat dargestellt und der erhaltene krystallinische Niederschlag aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Quecksilberbestimmung ergab folgende auf die Formel $C_5H_{14}N_2$, $2HCl$, $3HgCl_2$ stimmende Werthe:

	Gefunden	Berechnet
Hg	60.84	60.76 pCt.

[1]) Diese Berichte XVIII, 2956.
[2]) Diese Berichte XVI, 1186.
[3]) Weitere Untersuchungen über Ptomaine, Berlin 1885.
[4]) Diese Berichte XVIII, 1922.
[5]) Vergl. Bocklisch (loc. cit.)

Das Quecksilberdoppelsalz des Cadaverins stimmt auf die Formel $C_5H_{14}N_2\ 2HCl,\ 4HgCl_2$ [1]), doch ist dies, wie Brieger mittheilt, aus alkoholischer Lösung gefällt.

Immerhin schien es mir nöthig, die durch diesen Differenzpunkt enstandenen Zweifel vollständig zu heben und so versuchte ich nach der früher von mir angegebenen Methode das Cadaverin in Piperidin überzuführen [2]).

Dies ist mir auch vollständig gelungen. Die entstehende Iminbase hatte die bekannten Eigenschaften des Piperidins und wurde speziell durch den Schmelzpunkt ihres Chlorhydrats 237° (Piperidinchlorhydrat 234—236°) und des sehr schön krystallisirten Platindoppelsalzes vom Schmelzpunkt 194—195° (Piperidinplatinchlorid schmilzt bei 195—196°) (nicht corrig.) charakterisirt. Die Platinbestimmung in dem Letzteren ergab 34.41 pCt. Platin, während die Formel $(C_5H_{11}NHCl)_2Pt.Cl_4$ 34.53 pCt. fordert.

Damit scheint mir die Identität des Cadaverins mit dem Pentamethylendiamin erwiesen. Die Aufklärung der Differenz bei den Quecksilberdoppelsalzen hat Herr Brieger übernommen [3]).

---

551. A. Ladenburg und C. F. Roth: Berichtigung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

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

Die im vorigen Jahrgang S. 1590 gemachte vorläufige Mittheilung über ein drittes Lutidin enthält einige Angaben, die wir nicht vollständig aufrecht erhalten können. Es hat sich nämlich alsbald nach jener Veröffentlichung gezeigt, dass in dem von uns als gereinigte Thieröl-basen bezogenen Rohproduct Anilin vorhanden war, welches sich gerade in der bei 174—176° siedenden Fraction angehäuft hatte, was wir leider erst zu spät erkannten.

Wir hätten diese Berichtigung schon früher eingeschickt, wenn wir nicht die Hoffnung gehegt hätten, durch Wiederholung unserer Versuche mit reinem Material die exacten Eigenschaften jener bei 174° siedenden Pyridinbase feststellen zu können. Leider ist es aber bisher nicht wieder möglich gewesen, uns hochsiedende Thieröl-basen zu verschaffen.

---

[1]) Vergl. Untersuchungen über Ptomaine III, p. 100.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3100.
[3]) Vergl. Untersuchungen über Ptomaine III, p. 100.

552. A. Liebrecht: Reduction des Nicotins.

[Mittheilung aus dem Kieler Universitätslaboratorium.]

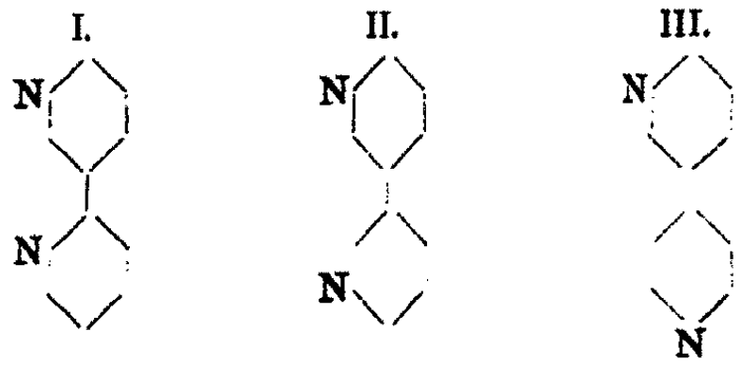
(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer vorläufigen Mittheilung[1]) zeigte ich der Gesellschaft bereits an, dass ich Nicotin nach einer von Herrn Prof. Ladenburg aufgefundenen Methode der Reduction unterworfen habe. Ich bin heute in der Lage Näheres darüber berichten zu können.

Wenn man Nicotin als ein Hexahydrodipyridyl auffasst, so werden zur Aufklärung der Constitution des Nicotins zwei Fragen beantwortet werden müssen; einmal: Wie ist das Dipyridyl constituirt, welches dem Nicotin zu Grunde liegt? und zweitens: In welcher Weise sind die sechs Wasserstoffatome an das entsprechende Dipyridyl angelagert?

Was die erste Frage betrifft, so kann — wie schon Skraup und Vortmann[2]) ausgeführt haben — das im Nicotin enthaltene Dipyridyl nur eine der drei nachstehenden Constitutionsformeln besitzen:

I. II. III.



Die unter I nnd II angeführten Dipyridyle sind — wie hierbei erwähnt werden mag — von Skraup und Vortmann synthetisch dargestellt worden.[3])

Weiteres lässt sich bis jetzt über den ersten Punkt nicht sagen, und wenn Skraup und Vortmann die Möglichkeit, dass das letzte der drei angeführten Dipyridyle im Nicotin anwesend sei, für ausgeschlossen halten, und zwar deshalb, weil dieses bei der Oxydation ausser Nicotinsäure die »sehr beständige« γ-Pyridincarbonsäure geben müsste, welche aber nie unter den Oxydationsproducten des Nicotins aufgefunden worden ist, — so scheint dieser Schluss doch nicht ganz zutreffend.

Wenn man bedenkt, dass trotz der sehr sorgfältigen und im grossen Maassstab unternommenen Untersuchungen verschiedener Forscher sowohl bei der Oxydation des Nicotins als auch der oxy-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2969.
[2]) Wiener Monatshefte IV.
[3]) Wiener Monatshefte III und IV.

dationsfähigen Derivate immer und immer wieder Nicotinsäure und nur diese Säure aufgefunden worden ist, so kann man wohl den Schluss ziehen, dass hierbei überhaupt keine andere Säure entsteht, weder die »sehr beständige« γ-Säure, noch die »sehr leicht lösliche und veränderliche« α-Säure. Dass deswegen Nicotin $\beta\beta$-Hexahydrodipyridyl sein müsste, ist allerdings durchaus nicht gesagt, und hierbei kommen wir auf den zweiten Punkt, auf die Frage der Wasserstoffvertheilung im Nicotin.

Die Bildung immer nur der einen Säure lässt sich nämlich auch dadurch erklären, dass man annimmt, die beiden Kerne functioniren in Folge verschiedener Wasserstoffvertheilung auch verschieden. Der Ring, der die Bindung in der β-Stellung hat, ist weniger hydrirt als der andere; bei einer Oxydation bleibt nun jener erhalten, während dieser vollständig wegoxydirt wird. Eine gleichmässige Hydrirung der beiden Kerne im Nicotin ist auch theoretisch höchst unwahrscheinlich, weil dann zweimal eine einfache oder einmal eine doppelte Bindung der beiden Ringe eintreten müsste; bei ungleichmässiger Hydrirung ist aber nur der einzige Fall denkbar, dass der eine Kern vier, der andere zwei Wasserstoffatome aufnimmt. Mehr wie vier Wasserstoffatome kann ein Pyridinring — falls eine ditertiäre Base entstehen soll — nicht addiren, da das Stickstoffatom und das eine der mit ihm in Bindung stehenden Kohlenstoffatome in diesem Falle natürlich nicht hydrirt werden können. Eine Reihe von Isomeren wird aber dadurch ermöglicht, dass sich die Wasserstoffatome an verschiedene Kohlenstoffatome lagern können. Es werden also dem Nicotin mehrere Isomere entsprechen, die auf dasselbe Dipyridyl zurückzuführen sind, und es erscheint deshalb auch sehr fraglich, ob das Dipyridyl, welches dem Nicotin zu Grunde liegt, bei der Reduction Nicotin oder nur ein Isomeres liefern wird. Bei der Beurtheilung solcher Körper wie des Nicotidins, des Hexahydrirungsproducts des $\beta\beta$-Dipyridyls, welches eine dem Nicotin nahestehende, aber nicht identische Base darstellt, sind solche Erwägungen wohl zu berücksichtigen.

Das über die Constitution des Nicotins Gesagte können wir — wie folgt — kurz zusammenfassen.

Nicotin ist ein hexahydrirtes Dipyridyl; der eine der beiden Kerne hat die Bindung in der β-Stellung und ist zweifach hydrirt, der andere hat die Bindung in der α- oder β- oder γ-Stellung und ist vierfach hydrirt.

Um nun die Frage nach der Constitution des dem Nicotin zu Grunde liegenden Dipyridyls zu beantworten, schien es am naheliegendsten, das Nicotin durch directe Wasserstoffentziehung in ein Dipyridyl zu verwandeln.

---

[1]) Liebrecht, Inaug.-Diss., Kiel 1886, p. 20.

Es wurden besonders zwei Versuche in dieser Richtung unternommen: Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur auf Nicotin — analog dem Königs'schen Versuche, der durch dieses Oxydationsmittel Piperidin in Pyridin überführte — und die Destillation des salzsauren Nicotins mit Zinkstaub — analog dem Versuche Hofmann's, der auf diese Weise Coniin in ein Propylpyridin verwandelte.

Ein Unterschied in dem Ausgangsmaterial war bei beiden Versuchen insofern vorhanden, als ja Piperidin, wie auch Coniin secundäre Basen sind, während Nicotin die tertiäre Natur des Pyridins bewahrt hat. Ich will auf diese beiden Versuche, die an anderer Stelle[1]) näher beschrieben sind, nicht eingehen, da sie resultatlos verliefen.

Nachdem nun in dieser Weise — durch directe Oxydation — ein Resultat nicht erreicht werden konnte, schien es geboten, einen anderen Weg, gewissermaassen in entgegengesetzter Richtung, einzuschlagen, um das erstrebte Ziel zu erreichen.

Veranlassung hierzu gab folgende Ueberlegung: Während jedem Dipyridyl eine Reihe isomerer Hexahydrirungsproducte entsprechen, kann dasselbe natürlich nur ein vollständig reducirtes Product liefern. War es nun möglich das Nicotin durch eine erschöpfende Hydrirung in eine disecundäre Base überzuführen, so stellte diese ein vollständig reducirtes Dipyridyl dar. Durch die Existenz eines solchen Körpers konnte zweierlei erreicht werden. Einmal bot er eventuell ein geeigneteres Oxydationsproduct als Nicotin dar; dann aber, wenn auch dies nicht der Fall war, war doch noch immer die Möglichkeit vorhanden, die Constitution des dem Nicotin zu Grunde liegenden Dipyridyls dadurch zu ermitteln, dass man die beiden Skraup'schen Körper, welche zwei der drei möglichen Dipyridyle darstellen, vollständig reducirte und dann untersuchte, ob das Hydrirungsproduct des einen oder des andern sich mit dem reducirten Nicotin identisch zeigte.

Den ersten Theil dieser Aufgabe, die vollständige Reduction des Nicotins, habe ich nun auf Veranlassung des Herrn Prof. Ladenburg ausgeführt.

Schon vor Beginn dieser Arbeit sind von verschiedenen Forschern Versuche angestellt worden, die den Zweck verfolgten, Nicotin zu reduciren. Laiblin[1]) war wohl der erste, der eine Einwirkung dieser Art studirte. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass zu bromwasserstoffsaurem Bromnicotin Zink und tropfenweise Salzsäure zugefügt wurde. Die Reaction verlief jedoch nicht in gewünschter Weise. Nach ihm hat sich Wischnegradsky[2]) mit ähnlichen Versuchen beschäftigt, wie dies aus einem Briefe desselben, der an But-

---

[1]) Ann. chem. Pharm. 196.

[2]) Diese Berichte XIII, 2315.

lerow gerichtet war, hervorgeht. Leider ist aber über diese Arbeit nichts Näheres bekannt geworden. — Positiven Erfolg hatten die Arbeiten von Etard[1]), der als Reductionsmittel Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor anwandte. Bei einer Temperatur von 260—280° findet eine Einwirkung statt, und es addiren sich 2 Atome Wasserstoff. Der entstandene Körper ist somit ein Dihydronicotin, Sdp. 263°.

Durch die Reduction mittels Natrium und absolutem Alkohol werden — wie ich schon früher[2]) gezeigt habe — 6 Atome Wasserstoff an das Nicotin addirt. Leitet man den Process in der richtigen Weise[3]), so verläuft die Reaction so glatt, dass es zur Reindarstellung der Base keines weiteren Weges bedarf. Die geringen Mengen unveränderten Nicotins, das wenige Ammoniak sowie die anderen Verunreinigungen, die wahrscheinlich aus nicht vollständig reducirten und leicht zersetzlichen Producten basischer Natur bestehen, gehen mit dem Alkohol, den man nach Zersetzung des Reductionsproductes mit Wasser möglichst vollständig abdestillirt, über, und es bleibt die secundäre Base, die nur spurenweise mit Aethylalkohol flüchtig ist, in fast reinem Zustande zurück. Man braucht also nur den Rückstand mit Aether auszuschütteln, die aetherische Lösung mit Kali zu trocknen und dann den Aether abzudestilliren, um die Base zu erhalten. Dieselbe siedet ohne jede weitere Reinigung der Hauptsache nach bei 250—252°; dass diese Hauptfraction rein ist, beweisen folgende Elementaranalysen:

I. 0.1455 g Subst. gaben 0.3799 g CO_2 und 0.1628 g H_2O.
II. 0.1106 g Subst. gaben 0.2886 g CO_2 und 0.1230 g H_2O.
III. 0.1331 g Subst. gaben 0.3477 g CO_2 und 0.1459 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$		Gefunden I.	II.	III.
C	71.42	71.20	71.16	71.20 pCt.
H	11.90	12.37	12.47	12.17 «

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1792 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 9.4° und 756 B. 26.1 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$		Gefunden
N	17.1	17.4 pCt.

Nach der oben angegebenen Methode kann die Base in einer Ausbeute von 50 — 60 pCt. erhalten werden. Was nun die Constitution dieser Verbindung anbetrifft, so kann sie nach dem früher Gesagten nur als ein vollständig reducirtes Dipyridyl betrachtet werden; die 6 doppelten Bindungen im Dipyridyl haben sich gelöst, und es sind

---

[1]) Diese Berichte XVII, Ref. 26, Compt. rend. 97, p. 1218.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2969.
[3]) Inaug.-Diss., Kiel, 1886.

an deren Stelle 12 Atome Wasserstoff getreten. Andererseits kann man sie sich aus 2 Molekülen Piperidin in der Weise entstanden denken, dass je ein Atom Wasserstoff aus je einem Molekül Piperidin ausgetreten ist, und dass an Stelle der ausgetretenen Wasserstoffatome eine Bindung erfolgte. Ganz analog erfolgt die Bildung des Dipyridyls aus Pyridin. Derselben Nomenclatur zufolge ist die neue Base als »Dipiperidyl« anzusprechen.

$C_5 . H_4 N$	$C_5 . H_{10} N$
$C_5 . H_4 N$	$C_5 . H_{10} N$
Dipyridyl	Dipiperidyl.

Während in der chemischen Literatur vier Dipyridyle bekannt sind[1]), ist die aus dem Nicotin gewonnene Base der erste Repräsentant der 6 möglichen Dipiperidyle.

Die bis jetzt dargestellten basischen Oxydationsproducte resp. Hydrirungsproducte des Nicotins bilden eine natürliche Reihe, wie folgende Uebersicht ergiebt:

		Siede-punkt	Dargestellt von
$C_{10} H_{10} N_2$	Dihydrodipyridyl	274—75	Cahours und Etard[2]) aus Nicotin durch Oxydat. mit $K_6 Fe_2 (CN)_{12}$
$C_{10} H_{14} N_2$	Hexahydrodipyridyl, Nicotin	241.5	
$C_{10} H_{16} N_2$	Octohydrodipyridyl, Dihydronicotin	263—64	Etard[3]) aus Nicotin durch HJ und P
$C_{10} H_{20} N_2$	Dipiperidyl, Hexahydronicotin	250—52	Liebrecht aus Nicotin durch Na und Alkohol

Die völlige Unregelmässigkeit in den Siedepunkten ist nur erklärlich, wenn man eine ungleichmässige Hydrirung der beiden Kerne in den verschiedenen Basen annimmt.

Das Dipiperidyl ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem an Piperidin erinnernden Geruch. Sein specifisches Gewicht bezogen auf Wasser von 4° beträgt 0.9561. Es ist optisch activ und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Im wasserfreien Zustande wird es bei einer Temperatur von —20° noch nicht fest; dagegen erstarrt es in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether zu einer amorphen Masse. Es siedet völlig unzersetzt

---

[1]) Skraup und Vortmann: *o-m*-Dipyridyl und *m*-Dipyridyl, Wien. Mon. III und IV. — Weidel und Russo: *γ*-Dipyridyl, Wien. Mon. III. — Roth: Dipyridyl aus Pyridin, diese Berichte XIX, 360.

[2]) Compt. rend. 90, 275.

[3]) Ebenda 97, 1218.

und ist mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich; auf Zusatz von viel Wasser tritt eine geringe Trübung ein. Am Licht und an der Luft färbt es sich allmählich gelb.

Die Base zeigt stark alkalische Reaction, bläut rothes Lakmuspapier und bräunt Curcurapapier.

Was die physiologischen Eigenschaften betrifft, so ist dieselbe nach Untersuchungen des Hrn. Prof. Falk ein schwachwirkendes Gift. Diese Eigenschaft der Base erscheint sehr auffallend und steht durchaus nicht mit den von M'Kendrick und Dewar[1]) aufgestellten Regeln — wonach jene Base physiologisch am wirksamsten ist, welche die grössten Mengen Wasserstoff enthält, in Einklang. Der Cahours und Etard'sche Körper, der in toxicologischer Beziehung von Vulpian[2]) untersucht ist, lässt in Vergleich zu Nicotin jene Regelmässigkeit erkennen.

Das Dipiperidyl ist eine starke, zweisäurige Base; die einfachen Salze sind in Wasser sehr leicht löslich nnd schwierig krystallisirbar. Dagegen gibt es einige gut krystallisirende Doppelsalze.

Das Chlorhydrat ist sehr zerfliesslich und zur Analyse ungeeignet.

Das Perjodid wird in schönen, braunen Nadeln krystallisirt erhalten, wenn man die Base mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure, die abgeschiedenes Jod enthält, versetzt. Beim Trocknen an der Luft dunstet die sehr jodreiche Substanz fortwährend Jod ab, wodurch sich die zu hohen Zahlen bei der Analyse erklären:

I. 0.1238 g Substanz gaben 0.0351 g Wasser und 0.0626 g Kohlensäure.

II. 0.1162 g Substanz gaben 0.0366 g Wasser und 0.0586 g Kohlensäure.

	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2 . 2(HJ)2J_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
H	3.3	3.1	3.4	pCt.
C	12.9	13.6	13.6	»

Das Platindoppelsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in dunkelrothen, warzenförmigen Gebilden. Beim schnellen Auskrystallisiren erhält man heller gefärbte, sehr kleine aber deutliche Prismen, die entweder einzeln auftreten oder zu zwei, drei und mehr Individuen staurolithartige Durchkreuzungszwillinge und Drillinge bilden. Im Schmelzpunktapparat zeigt das Salz folgendes Verhalten: Bei 185° beginnt es sich zu verändern, schmilzt bei 202—203° und zersetzt sich unter Aufschäumen und Schwärzung bei 218°.

---

[1]) Diese Berichte VII, 1458.

[2]) Compt. rend. LXXXII, 185.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:
0.2160 g Substanz lieferten 0.0728 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 . 2(HCl) . PtCl_4$
Pt	33.72	33.70 pCt.

Das Golddoppelsalz ist das schwerlöslichste Salz. Es krystallisirt auch aus verdünnter Lösung ziemlich schnell aus, lässt sich leicht umkrystallisiren und bildet gelbe, flache Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 131—132°.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0.1268 g Substanz lieferten 0.0314 g Wasser und 0.0667 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 . 2(HCl) . 2 . AuCl_3$
H	2.7	2.6 pCt.
C	14.35	14.2 »

Quecksilberchlorid giebt mit Dipiperidyl resp. dessen salzsaurem Salze verschiedene Doppelsalze; es hängt dies von der Concentration des angewandten Quecksilberchlorids, sowie von der Menge der freien Säure in dem chlorwasserstoffsauren Salze ab. Analysirt wurde folgende Verbindung:

0.1602 g Substanz gaben 0.0284 g Wasser und 0.0234 g Kohlensäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 . 2(HCl) . 5HgCl_2$
H	1.60	1.3 pCt.
C	7.16	7.5 »

Eine Quecksilberbestimmung ergab folgendes Resultat:
0.3069 g Substanz lieferten 0.2240 g HgS.

	Gefunden	Berechnet
Hg	62.9	62.7 pCt.

Dieses Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in kleinen Täfelchen. In wenigen Tropfen Salzsäure löst es sich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel auch nach wochenlangem Stehen nicht aus.

Schwefelkohlenstoff vereinigt sich mit grosser Heftigkeit direct mit Dipiperidyl, man wendet zweckmässig als Verdünnungsmittel Alkohol an. Das Product der Einwirkung ist ein gelbes Salz, welches grosse Neigung zum Verharzen zeigt. In Wasser und ebenso in Alkohol ist es leicht löslich, weniger löslich in Benzol, unlöslich in Aether. Die Verbindung kann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt oder auch einfach aus der alkoholischen Lösung mit Aether gefällt werden. Kocht man die alkoholische Lösung mit Quecksilberchlorid, so tritt der deutliche Geruch nach Senföl auf.

Als secundäres Diamin $\begin{matrix} C_{10}H_9NH \\ \cdot \\ C_{10}H_9NH \end{matrix}$ musste das Dipiperidyl den Wasserstoff der Imidgruppen durch Säureradicale ersetzen lassen.

Benzoylchlorid wirkt bereits bei gewöhnlicher Temperatur auf die Base ein. Da aber das Reactionsproduct nicht fest erhalten werden konnte, wurde es nicht näher untersucht.

Diacetyl-Dipiperidyl $\begin{matrix} C_{10}H_9N(C_2H_3O) \\ C_{10}H_9N(C_2H_3O) \end{matrix}$ wurden in folgender Weise dargestellt:

In einem Einschmelzrohr wurden 5 g Base mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 170° erhitzt; der Röhreninhalt, der eine braune Flüssigkeit bildete, wurde nun aus einem Fractionirkölbchen abdestillirt. Zuerst geht Essigsäure und das Anhydrid derselben über; dann steigt das Thermometer bis auf 175—180°, wobei einige Tropfen einer Flüssigkeit überdestilliren, deren Geruch deutlich terpenartig ist. Da bis zu einer Temperatur von 360° nichts mehr überging, wurde die Destillation unterbrochen. Es hinterbleibt ein schwerflüssiges, braunes Oel, das weder in einer Kältemischung noch beim Stehen über Schwefelsäure fest erhalten werden konnte.

Mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt fällt ein braunes, amorphes, schwer lösliches Doppelsalz; ähnlich kann ein Goldsalz erhalten werden. Beide Körper sind zur Analyse ungeeignet.

Die Acetylverbindung wurde nun mit einem bis zu 460° zeigenden Thermometer weiterdestillirt. Bei einer Temperatur von 400 bis 410° sott sie ziemlich vollständig. Sie bildet eine ölige, gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt und syrupös wird. Irgend einer weiteren Reinigung konnte sie nicht unterzogen werden. Beim Destilliren tritt wohl eine geringe Zersetzung ein.

I. 0.2169 g Substanz gaben 0.2381 g Wasser und 0.6551 g Kohlensäure.

II. 0.1243 g Substanz gaben 0.1190 g Wasser und 0.3115 g Kohlensäure.

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_{20}H_{18}N_2(C_2H_3O)_2$	$C_{20}H_{19}N_2(C_2H_3O)$
C	67.46	67.46	66.66	68.57 pCt.
H	10.40	9.8	9.5	10.59 »

Die disecundäre Natur der Base geht auch aus der Existenz des schon früher[1]) beschriebenen Dinitroso-Dipiperidyls $C_{20}H_{18}N_2(NO)_2$ hervor.

Nachdem es gelungen war, den Wasserstoff der Imidgruppen durch Säure-Radicale zu ersetzen, wurde im weiteren der Versuch gemacht, Alkoholradicale einzuführen.

Lässt man Jodmethyl auf die Base einwirken, so findet eine sehr heftige Reaction statt; man erhält ein krystallinisches Jodür, welches

[1]) Diese Berichte XVIII, 2970.

in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, weniger löslich in Aceton, woraus es auch umkrystallisirt werden kann. Das einmal umkrystallisirte Product machte noch nicht den Eindruck einer einheitlichen Substanz. —

Da bei der Darstellung des Jodmethyl-Additionsproductes ohne Verdünnungsmittel zu grosse Verluste statthaben, wurde mit Wasser versetzt und Jodmethyl tropfenweise zugefügt. Das Gemenge wurde längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, worauf überschüssiges Jodmethyl und Wasser vorsichtig vertrieben wurden. Es hinterbleibt ein Syrup, der durchaus nicht zur Krystallisation zu bringen war. Da ich eine Trennung der entstandenen Jodüre zunächst durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Aceton herbeizuführen hoffte, wurden die verschiedensten Versuche gemacht, um die Masse fest zu erhalten. Sie stand viele Wochen über Schwefelsäure, nachdem vorher etwas von dem krystallisirten Product hinzugefügt war. Es schied sich Jod ab, was vielleicht ein Festwerden verhinderte. Da das Gemenge auch in einer Kältemischung nicht erstarrte, wurde es in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, ohne dass jedoch ein Auskrystallisiren bewirkt werden konnte.

Ein Theil dieser syrupösen Masse wurde nun mit Chlorsilber geschüttelt, um das Jodür in das Chlorhydrat zu verwandeln, welches seinerseits mit Platinchlorid versetzt wurde. Es entsteht nach längerer Zeit eine krystallinische Masse, aus welcher man durch oftmaliges Umkrystallisiren zwei Platinsalze, ein leichter lösliches und ein schwerer lösliches erhalten kann. Letzteres krystallisirt in kleinen, dunkelrothen Krystallen, die sich an den Wandungen absetzen. Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2939 g Substanz lieferten 0.0936 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{20}N_2 . (CH_3)_2Cl_2PtCl_4$
Pt	32.2	32.1 pCt.

Das zweite Platinsalz ist gelbroth, in Wasser sehr leicht löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Aether.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2818 g Substanz gaben 0.0880 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{19}(CH_3)_3Cl_2 . PtCl_4$
Pt	31.2	31.2 pCt.

Lässt man also Jodmethyl auf Dipiperidyl einwirken, so entstehen die Jodüre des Dimethyldipiperidyls und Trimethyldipiperidyls.

Es wurde nun versucht, die Basen zu isoliren. Die Trennung ist sehr schwierig, weil die Basen absolut keine schwerlöslichen resp. umkrystallisirbaren Verbindungen geben.

Die Trennung wurde schliesslich auf das verschiedene Verhalten der Basen gegen Wasser begründet, worin die Dimethylverbindung löslich, die Trimethylverbindung unlöslich ist.

Behandelt man das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf Dipiperidyl mit Silberoxyd und destillirt nach dem Abfiltriren des Jodsilbers die Flüssigkeit aus einer Retorte ab, so geht, wenn die Wasserdämpfe ziemlich abdestillirt sind, ein Gemenge von Di- und Trimethylverbindung, sowie in geringer Quantität unveränderte, ursprüngliche Base über. Um von der letzteren zu trennen, wurde das Ganze in salzsaures Salz verwandelt und mit Quecksilberchlorid versetzt. Dipiperidyl giebt mit diesem Reagenz eine sehr leicht lösliche Verbindung, während die methylirten Verbindungen flockige Niederschläge abscheiden. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, sorgfältig ausgewaschen und dann wieder in das salzsaure Salz verwandelt. Uebersättigt man letzteres mit Natronhydrat, so scheidet sich ein Oel ab, welches beim Schütteln mit Wasser nur theilweise in Lösung geht.

Der unlösliche Antheil wurde darauf 5—6 Mal mit kleinen Quantitäten kalten Wassers behandelt und dann mit Kali getrocknet.

Der in Wasser lösliche Theil wurde durch Kalihydrat wieder ausgeschieden, von neuem in Wasser gelöst und auf diese Weise wiederholt behandelt. Es konnte nun wohl angenommen werden, dass die in Wasser löslichen Antheile des Oeles von den unlöslichen getrennt waren.

Die lösliche Base war — wie schon gesagt — die Dimethylverbindung, welche zwischen 230 und 235° sott. Ein genauer Siedepunkt konnte leider aus Mangel an Material nicht bestimmt werden.

0.1782 g Substanz gaben 0.4806 g CO_2 und 0.2016 g H_2O.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}(CH_3)_2.N_2$
H	12.5	12.2 pCt.
C	73.51	73.49 »

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.1854 g Substanz lieferten bei $8^1/_4{}^0$ und 766 B 21.1 ccm N.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}(CH_3)_2N_2$
N	14.5	14.2 pCt.

Das Dimethyldipiperidyl ist ein ziemlich leicht flüssiges Oel, das sich in Wasser in allen Verhältnissen löst und mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig ist. Der nur schwache Geruch dieser Base erinnert nicht an das Dipiperidyl. Die Salze der Dimethylverbindung sind mit Ausnahme des Quecksilbersalzes sehr leicht löslich und können kaum krystallisirt erhalten werden. Untersucht wurden in dieser Beziehung die Verbindungen mit Platinchlorid, Goldchlorid, Pikrinsäure, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Ferrocyankalium.

Das Quecksilbersalz fällt als flockiger Niederschlag, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Bei längerem Stehen setzt sich aus der Lösung, namentlich auf Zusatz von Alkohol, das Salz in kleinen, undeutlichen Krystallen ab, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0.1713 g Subst. lieferten 0.0564 g H_2O und 0.114 g CO_2.

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}(CH_3)_2.N_2.2HCl.2HgCl_2$
H 3.6	3.28 pCt.
C 17.7	17.8 »

Auch der Siedepnnkt der Trimethylverbindung, 205—212°, konnte nur annähernd bestimmt werden. Dass die Substanz rein war, beweisen folgende Bestimmungen:

0.1873 g Subsanz gaben 0.2112 g H_2O und 0.5332 g CO_2.

Gefunden	Ber für $C_{10}H_{17}(CH_3)_3N_2$
H 12.4	12.3 pCt.
C 74.1	74.2 »

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.1750 g Substanz lieferten bei $8^1/_4{}^0$ und 766 B 19.2 ccm N.

Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}(CH_3)_3N_2$
N 13.6	13.3 pCt.

Das Trimethyldipiperidyl ist ein gelb gefärbtes Oel von einem widerlichen, an Trimethylamin erinnernden Geruch. In Wasser ist es unlöslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Salze dieser Base zeigen ein ähnliches Verhalten wie die des Dimethyldipiperidyls, indem sie sehr leicht löslich und nicht krystallisirbar erscheinen. Die Trimethylverbindung bildet sich auch bei Einwirkung von Jodmethyl auf die Dimethylverbindung; bei dieser Reaction entsteht keine andere Verbindung.

Es wäre nun interessant gewesen, die Einwirkung von Jodmethyl auf die methylirten Basen weiter zu studiren. Leider wurde dies aus Mangel an Material verhindert.

Falls das Dipiperidyl sich analog verhält wie das Piperidin und das Coniin, so wäre die Bildung eines Tetra- und Pentamethyldipiperidyls zu erwarten; durch Einwirkung von Jodmethyl auf diesen Körper müsste dann das Jodür eines Hexamethyldipiperidyls entstehen, welches weiter bei geeigneter Behandlung in Trimethylamin und einen Kohlenwasserstoff zerfallen würde.

Ein Versuch nach der Wertheim'schen Methode — durch Destillation der Nitroso-Verbindung mit Phosphorsäureanhydrid — zu dem betreffenden Kohlenwasserstoffe zu gelangen, war ohne Erfolg.

Die Existenz des Trimethyldipiperidyls ist wohl schon ein sicherer Beweis, dass die ursprüngliche Base, das Dipiperidyl, der Piperidinreihe angehört.

Oxydationsversuche.

Ich will von vornherein bemerken, dass beide Versuche, die in dieser Richtung unternommen wurden und zunächst ein sicheres Resultat versprachen, doch leider erfolglos blieben.

Von den Methoden, die es ermöglichen, von Piperidin zu Pyridin zu gelangen, ist wohl die beste die von Hofmann angegebene, wonach man bei der Destillation des Diacetpiperidins mit Brom reichliche Mengen Pyridin erhält. In analoger Weise wurde nun versucht, durch Einwirkung von Brom auf Diacetdipiperidyl und nachherige Destillation zu Dipyridyl zu gelangen.

Vier Mol. Brom wurden auf 2 Mol. Dipiperidyl einwirken gelassen; da die Reaction äusserst heftig verläuft, ist Kühlung erforderlich. Es entsteht eine dunkelbraune, syrupöse Masse, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade keine Veränderung zeigt. Erhitzt man nun langsam das Reactionsproduct im Oelbade, so beginnt bei ca. 270° eine heftige Entwicklung von Bromwasserstoff, während Acetylbromid abdestillirt. Nach beendigter Reaction wurde der Rückstand alkalisch gemacht, die Base mit überhitzten Wasserdämpfen abdestillirt und auf gewöhnliche Weise abgeschieden. Sowohl durch den Siedepunkt, als auch durch ihre Salze konnte sie leicht als Dipiperidyl erkannt werden. —

Der alkalische Rückstand wurde nun mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Kali wurde der Aether wieder abdestillirt, wobei ein krystallisirter Rückstand blieb, leider aber in so geringer Menge, dass derselbe nicht weiter untersucht werden konnte. —

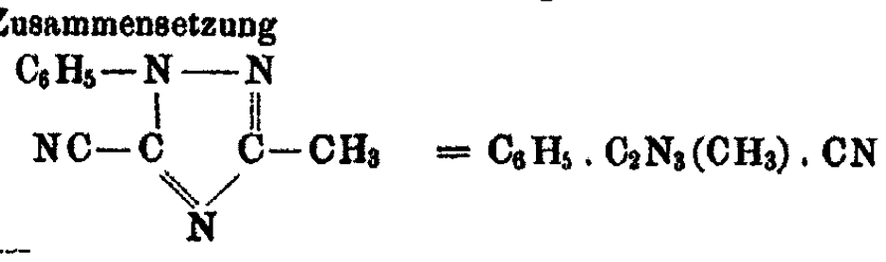
Ein zweiter Versuch, der dahin ging, durch Destillation des salzsauren Dipiperidyls mit Zinkstaub eine Wasserstoff-Abspaltung zu bewirken, verlief in analoger Weise wie der früher erwähnte Versuch, der mit salzsaurem Nicotin ausgeführt wurde. —

---

553. J. A. Bladin: Ueber Verbindungen, welche sich vom Dicyanphenylhydrazin ableiten. III.[1])

(Eingegangen am 9. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der ersten von diesen Mittheilungen habe ich einen Körper von der Zusammensetzung



$= C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CN$

[1]) Diese Berichte XVIII, 1544 und 2907.

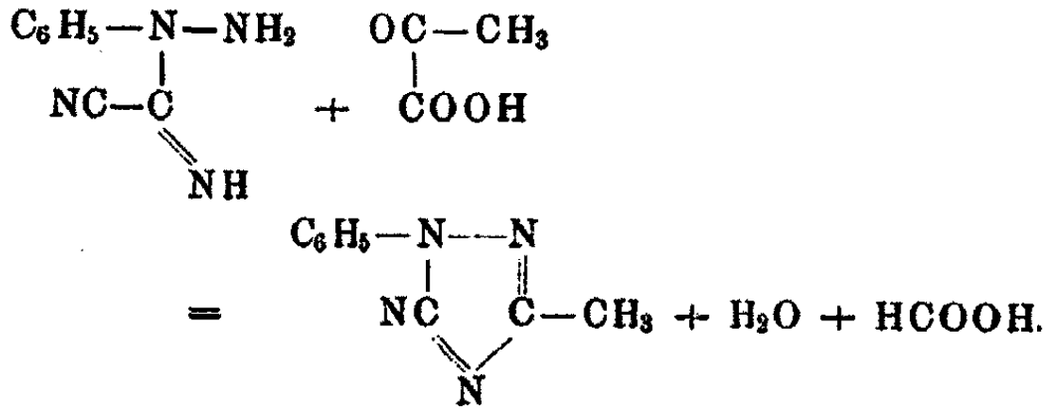
beschrieben, welchen ich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin bekommen habe. Ich habe nun diesen Körper auf eine andere Weise erhalten. Er bildet sich nämlich überraschend leicht durch Einwirkung von Brenztraubensäure auf das Dicyanphenylhydrazin. Man braucht nur die Cyanverbindung in Alkohol aufzulösen und die berechnete Menge Brenztraubensäure zuzusetzen. Man erwärmt gelinde und lässt den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, wobei die Verbindung sich aus der Lösung krystallinisch abscheidet. Nach einer Krystallisation aus Alkohol ist sie völlig rein.

Die Analyse ergab:

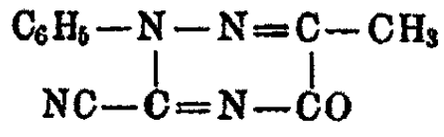
	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	65.2	65.2 pCt.
H_8	8	4.4	5.0 »
N_4	56	30.4	30.3 »
	184	100.0	100.5 pCt.

Dass dieser Körper mit der durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin erhaltenen Verbindung identisch ist, geht aus Folgendem hervor. Beide schmelzen bei 108—109°, beide geben beim Kochen mit alkoholischem Kali eine bei 176—177° unter Zersetzung schmelzende Carbonsäure und mit Wasserstoffsuperoxyd ein Amid von dem Schmp. 170° und beide zeigen dieselbe Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

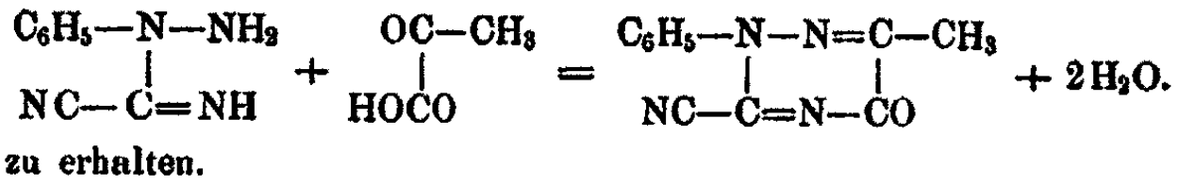
Die Reaction muss nach folgender Gleichung verlaufen:



Ich hatte erwartet, einen Körper von der Zusammesetzung



nach der Gleichung



zu erhalten.

Der Körper $C_6H_5.C_2N_3(CH_3).CN$ geht, wie ich vorher gezeigt habe, leicht durch Kochen mit alkoholischem Kali in die Carbonsäure $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CO_2H$ über. Ich habe nun diese Säure genauer studirt.

Das Kupfersalz, $[C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CO_2]_2Cu + 1^1/_2H_2O$. Beim Zusatz einer Kupferchloridlösung zu einer warmen Wasserlösung des Ammoniumsalzes wird das Salz als ein hellblauer Niederschlag erhalten, welcher aus mikroskopischen Nädelchen besteht. Es kann auch durch die Fällung einer warmen Lösung der freien Säure mit einer Kupferchloridlösung erhalten werden und dann in Form von kleinen, langgestreckten Blättern. Es ist in Wasser äusserst schwer löslich. Das Krystallwasser entweicht bei 135—150°, und das Salz nimmt dabei eine blaue Farbe an.

	Berechnet	Gefunden		
C	48.5	—	—	48.7 pCt.
H	3.8	—	—	3.9 »
Cu	12.8	12.5	12.6	12.7 »
$1^1/_2H_2O$	5.5	6.0	5.6	5.1 »
Ber. f. wasserfreies Salz				
Cu	13.6			13.6 »

Das Silbersalz, $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CO_2Ag + 1^1/_2H_2O$, wird durch Fällung einer wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes mit einer überschüssigen Silbernitratlösung erhalten. Es ist undeutlich krystallinisch, in Wasser äusserst schwer löslich und färbt sich im Sonnenlichte braunviolett. Das Wasser entweicht bei 125°.

	Berechnet	Gefunden		
Ag	32.0	32.2	32.3	32.3 pCt.
$1^1/_2H_2O$	8.0	—	8.3	— »

Das Bleisalz, $[C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CO_2]_2Pb + 2^1/_2H_2O$, bekommt man, wenn man zu einer warmen Lösung des Ammoniumsalzes eine Lösung von Bleinitrat setzt, wobei das Salz in kleinen, weissen, platten Nadeln ausfällt. Es ist in Wasser schwer löslich. Das Wasser entweicht bei 125°. Bei höherer Erhitzung schmilzt es und wird zersetzt.

	Berechnet	Gefunden	
Pb	31.6	—	31.5 pCt.
$2^1/_2H_2O$	6.9	6.8	7.2 »

Die Alkalisalze sind äusserst leicht löslich und dürfen kaum krystallisiren können. Das Baryumsalz ist leicht löslich, scheidet sich aber beim Stehen aus der Lösung als ein Häutchen ab, welches allmählich in kleine, mikroskopische Nädelchen übergeht.

Der Aethyläther, $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CO_2C_2H_5$, wird erhalten, wenn man wasserfreies Silbersalz mit Jodäthyl kocht. Wenn man den

Ueberschuss von Jodäthyl abgedunstet hat, bleibt der Aether als ein hellgelbes, dickflüssiges Oel zurück, welches nach zwei Monaten im Exsiccator über Schwefelsäure nicht erstarrte. Der Aether ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich.

Die Analyse ergab:

		Berechnet	Gefunden
C_{12}	144	62.3	61.8 pCt.
H_{13}	13	5.6	5.9 »
N_3	42	18.2	— »
O_2	32	13.9	— »
	231	100.0	

Weder dieser Aether noch der Methyläther kann durch Einleiten von getrockneter Salzsäure in die Aethyl- (resp. Methyl-) alkohollösung der Säure erhalten werden, weil das folgende Hydrochlorat dabei sich abscheidet.

Das Hydrochlorat, $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CO_2H . HCl$. Die Säure besitzt auch basische Eigenschaften und giebt ein wohl krystallisirendes Hydrochlorat. Sie löst sich nicht sonderlich leicht in warmer und gewöhnlicher Salzsäure auf und das Hydrochlorat krystallisirt beim Erkalten in kleinen, farblosen, langgestreckten Tafeln aus. Von Wasser wird es zersetzt, ist wasserfrei und verliert bei 110° allmählich alle Salzsäure, so dass der Rückstand chlorfrei ist.

	Berechnet	Gefunden
HCl	15.2	15.5 pCt.

Bei 110° verlor das Salz gleichfalls 15.5 pCt., und der Rückstand war chlorfrei.

Wird eine Lösung in Salzsäure mit Platinchlorid versetzt, so scheidet sich kein Chloroplatinat aus.

Das Amid, $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CONH_2$, bekommt man auf folgende Weise: der Aether wird in viel Alkohol aufgelöst und Ammoniak in Ueberschuss zugesetzt. Die Mischung wird in geschlossenem Gefässe während vierzehn Tagen sich selbst überlassen, worauf die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wird. Das Amid kann auch nach dem von Radziszewski [1]) beschriebenen Verfahren dargestellt werden. Man versetzt eine Alkohollösung des Nitriles, $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CN$, mit einer dreiprocentigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd und einigen Tropfen Kalilauge und erwärmt die Mischung eine Weile auf circa 80°. Sie wird darauf durch Salzsäure neutralisirt und im Wasserbade concentrirt; nach dem Erkalten krystallisirt das Amid in kleinen Prismen aus.

[1]) Diese Berichte XVIII, 355.

Der Körper ist in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich, in Aether schwer löslich. Aus Alkohol und Wasser krystallisirt er in kleinen, farblosen Prismen, die bei 170° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen. Beim Kochen mit Kali geht er in die Carbonsäure über.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	59.4	59.1 pCt.
H_{10}	10	5.0	5.1 »
N_4	56	27.7	28.1 »
O	16	7.9	— »
	202	100.0.	

Das Amidoxim, $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . C(NOH)NH_2$, wird leicht erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung des Nitriles mit der berechneten Menge Hydroxylamin, in Wasser aufgelöst, (aus dem Hydrochlorate und Soda bereitet), einige Stunden auf 50—70° erwärmt, den Alkohol verdampft und die erhaltene Krystallmasse aus Alkohol krystallisirt.

Die Verbindung ist in Wasser äusserst schwer löslich, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, glimmernden Blättern, die bei 208—210° unter Zersetzen schmelzen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C_{10}	120	55.3	—	55.0 pCt.
H_{11}	11	5.1	—	5.6 »
N_5	70	32.2	32.4	32.8 »
O	16	7.4	—	— »
	217	100.0.		

Der Körper löst sich leicht sowohl in Alkalien als auch in Säuren; in Ammoniak ist er jedoch unlöslich. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bildet sich eine in platten Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 148°, welche in Alkohol leicht, in Wasser und Aether äusserst schwer löslich ist. Sie hat nur basische Eigenschaften: sie löst sich in Säuren, ist aber in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit alkoholischem Kali geht sie wieder in das Amidoxim über. Es ist daher wahrscheinlich ein Acetylderivat.

Ich habe früher[1]) erwähnt, dass die Carbonsäure, $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CO_2H$, beim Erhitzen auf 180° Kohlensäure abgiebt und in eine Base von der Formel $C_6H_5 . C_2N_3H . CH_3$ übergeht. Dieser Körper ist ein Oel, welches bei — 15° noch nicht erstarrt. Um diese Verbindung etwas näher zu charakterisiren, habe ich das

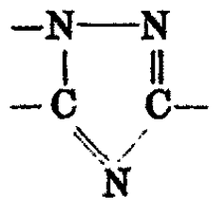
---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1544.

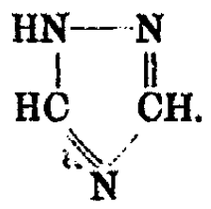
Chloroplatinat, $(C_6H_5 . C_9N_3H . CH_3 . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$, dargestellt und analysirt. Dieses wurde durch Zusatz einer Mischung von Platinchlorid und rauchender Salzsäure zu einer Alkohollösung der Base erhalten und scheidet sich aus der Lösung in citronengelben Tafeln ab, welche bei 122—124° unter gelinder Gasentwickelung schmelzen und von Wasser zersetzt werden. Das Krystallwasser entweicht im Exsiccator über Schwefelsäure. Seiner leichten Zersetzlichkeit wegen wurden bei der Analyse etwas zu niedrige Zahlen gefunden.

	Berechnet	Gefunden
Pt	26.1	25.5 pCt.
H_2O	2.4	1.9 »

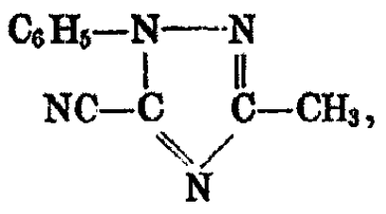
Wie wir gesehen haben, enthält die durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Dicyanphenylhydrazin erhaltene Verbindung $C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . CN$ einen Atomcomplex

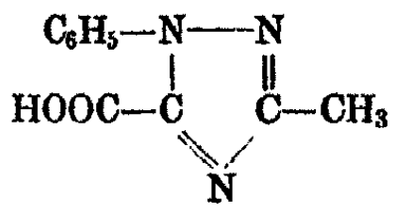


und ist demnach ein Derivat von dem noch unbekannten Körper

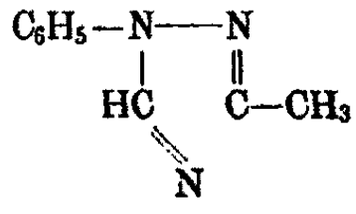


Ich schlage vor, dass dieser Körper Triazol genannt wird. Die Verbindungen



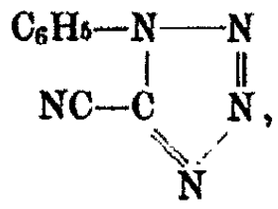


und

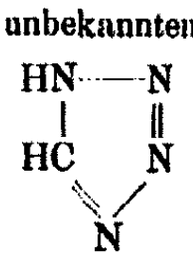


sind demnach resp. Phenylmethylcyantriazol, Phenylmethyltriazolcarbonsäure und Phenylmethyltriazol.

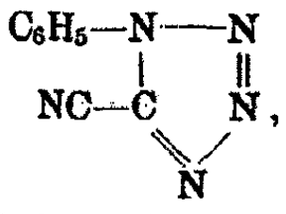
Die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dicyanphenylhydrazin gebildete Verbindung

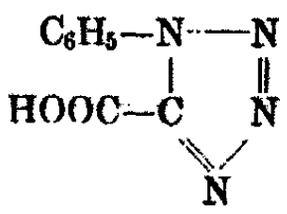


die ich früher[1]) beschrieben habe, kann auf gleiche Weise als ein Derivat von dem gleichfalls unbekannten Körper



aufgefasst werden. Diesen Körper nenne ich **Tetrazol**. Die Verbindungen





und



sind demnach resp. Phenylcyantetrazol, Phenyltetrazolcarbonsäure und Phenyltetrazol.

Upsala, Universitätslaboratorium, October 1886.

---

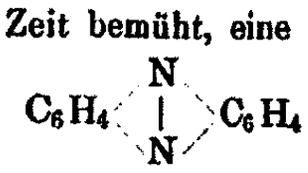
554. A. Bernthsen und H. Schweitzer: Das Phenazin (Azophenylen) als Muttersubstanz von Farbstoffen.

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen, Heidelberg.]

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

Im Folgenden soll kurz über das Hauptresultat einer von uns gemeinsam unternommenen Untersuchung berichtet werden, deren Resultate ausführlicher in einer in diesen Tagen an die Redaction der Annalen abgehenden Mittheilung besprochen werden.

Ich habe mich, wie aus einer früheren Notiz in diesen Berichten[2]) ersichtlich, seit längerer Zeit bemüht, eine Verbindung



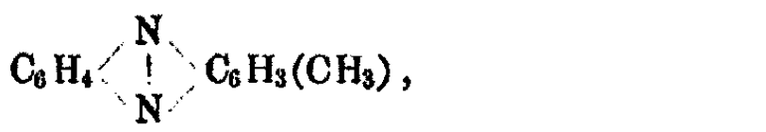
---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1544 und 2907.

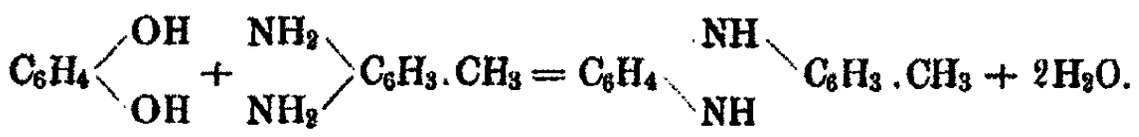
[2]) Diese Berichte XIX, 420.

darzustellen, welche wegen ihrer Beziehungen zum Anthracen, Acridin und Thiodiphenylamin von hohem Interesse sein, und zumal voraussichtlich wie diese Verbindungen chromogenen Charakter besitzen musste [1]).

Ein Homologes der gesuchten Verbindung, das Methylphenazin,



ist mittlerweile von Merz dargestellt und kurz beschrieben worden [2]). Er erhält es durch Erhitzen von *o*-Toluylendiamin mit Brenzcatechin (wobei zunächst seine Hydroverbindung entsteht [3])):



Die von mir gesuchte Verbindung heisst hiernach Phenazin.

Dasselbe Methylphenazin ist nun von uns in diesem Sommer durch Abbau eines Farbstoffs der Toluylenrothgruppe dargestellt worden.

Zunächst konnte constatirt werden, dass das Toluylenroth Witt's, $C_{15}H_{16}N_4$, HCl [4]), welches durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metatoluylendiamin und Oxydation des zunächst gebildeten Indamins »Toluylenblau«, $C_{15}H_{18}N_4$, HCl, entsteht, eine Amidogruppe enthält, welche durch Behandlung mit salpetriger Säure eliminirt wird. Das entstehende Product besitzt vielfache Aehnlichkeit mit dem von Witt durch Einwirkung von *o*-Amidoazotoluol auf *α*-Naphtylamin dargestellten zu den Chinoxalinen [5]) gehörigen Eurhodin [6]).

Dieselbe Beobachtung ist, wie die bezügliche Correspondenz ergeben hat, gleichzeitig mit uns von Witt gemacht worden, welcher uns auch mittheilte, dass das acetylirte Toluylenroth dem Eurhodin ähnlich ist. Im Einverständniss mit Witt haben wir die Untersuchung des Toluylenroths weiter geführt.

Der durch Diazotirung dieses Farbstoffs entstehende Körper besitzt die Formel $C_{15}H_{15}N_3$. Derselbe bildet prächtige, granat-rothe, grünglänzende Nadeln oder flache Prismen, besitzt basischen Charakter, löst sich in verdünnten Säuren mit violetter, in concentrirter Schwefel-

---

[1]) Diese Formel war zwar von Claus schon seinem Azophenylen ertheilt worden, aber ohne überzeugende Gründe.

[2]) V. Merz, diese Berichte XIX, 725.

[3]) Vergl. hierzu unsere erwähnte in Aussicht stehende ausführliche Abhandlung.

[4]) Diese Berichte XII, 931.

[5]) Daselbst XIX, 441; s. a. S. 914.

[6]) Daselbst XVIII, 1119.

säure mit rothbrauner, beim Verdünnen grün, dann blau, schliesslich violett werdender Farbe, in Alkohol mit rother, in Aether mit gelbrother Farbe und ausgezeichneter goldgelber Fluorescenz. Er sublimirt wie das Eurhodin unzersetzt.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, liegt hier das Dimethylamido-*methylphenazin*,

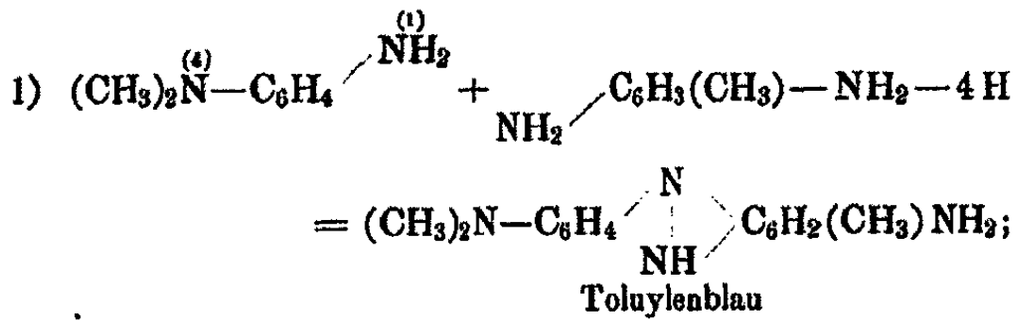


vor.

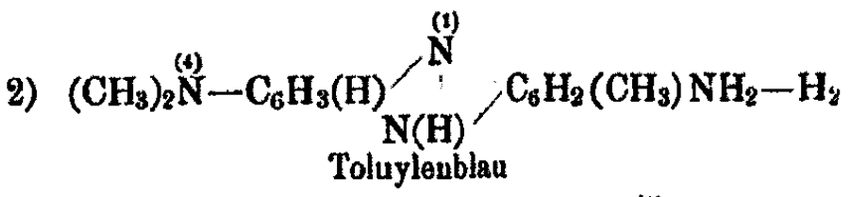
Durch Anwendung von *p*-Phenylendiamin statt Nitroso-(Amido-)dimethylanilin, d. i. durch Zusammenoxydiren des ersteren mit Metatoluylendiamin — erhält man ein »einfaches« Toluylenblau und dann ein Toluylenroth, welche beide an Stelle der Gruppe $-N(CH_3)_2$ die Gruppe NH_2 enthalten. Wird dieses »einfachste Toluylenroth«, $C_{13}H_{14}N_4$, HCl, in analoger Weise mit salpetriger Säure behandelt, so werden zwei Amidgruppen gegen Wasserstoff ersetzt, und es resultirt eine schwach basische, in gelblichen Nadeln vom Schmp. 117—117.5° sublimirende, in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe lösliche Verbindung, deren sorgfältige Untersuchung ausser Zweifel gestellt hat, dass sie mit dem Methylphenazin identisch und mit dem Claus'schen Azophenylen (Phenazin) homolog ist.

Das Phenazin (Methylphenazin) ist also die Muttersubstanz der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe.

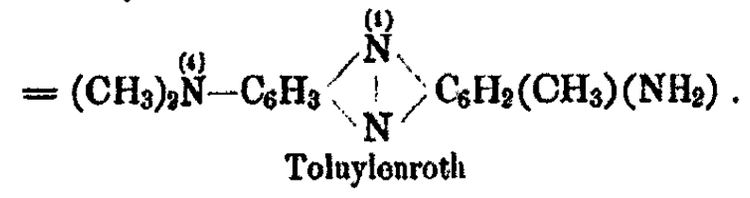
Die Bildung des Toluylenroth geht folgendermaassen vor sich:



Toluylenblau



Toluylenblau

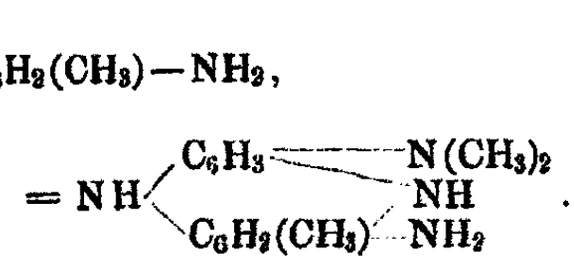


Toluylenroth

Die relative Stellung der Substituenten an den beiden Benzolkernen steht mit ihr in voller Uebereinstimmung, denn da bei der Indaminbildung der Stickstoff der ursprünglichen Nitrosogruppe zu

einer Amidogruppe des Toluylendiaminrestes in Parastellung tritt [1]), so ergiebt sich hieraus für das andere Stickstoffatom des Diamins die *o*-Stellung zum Nitrosostickstoff, und es ist andererseits im Nitrosodimethylanilinrest die *o*-Stellung zu jenem nicht besetzt, also mit Leichtigkeit zugänglich.

Dem Leukotoluylenroth kommt sonach die Formel zu:



Die Analogie dieser Constitutionsformel mit derjenigen des Leukomethylenblaus, Leukothionins etc. ist eine frappante. Wie man sieht, wird die Rolle, welche der Schwefel in der Methylenblaugruppe spielt, bei den Leukoverbindungen der Farbstoffe der Toluylenrothgruppe von einer Imidogruppe übernommen.

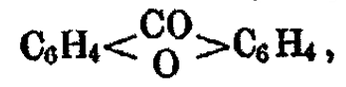
Die erlangten Resultate sind nach verschiedenen Richtungen hin von grösserer Bedeutung. Insbesondere ist, da das Toluylenroth in der nächsten Beziehung zu den Safraninen steht, kaum mehr zweifelhaft, dass letztere auch Phenazinderivate sind. Man vergleiche die im folgenden Hefte dieser Berichte erscheinende Mittheilung.

Heidelberg, den 7. October 1886.

555. C. Graebe und A. Feer: Ueber die Euxanthongruppe.

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

Durch eine von E. Spiegler [2]) im Laboratorium von V. Meyer ausgeführte Untersuchung war die frühere Ansicht, dass das Euxanthon wie dessen Muttersubstanz das Diphenylenketonoxyd,



als Ketone anzusehen seien, in Frage gestellt. Da diese Körper sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin verbinden, so fassten

[1]) Vgl. R. Nietzki, diese Ber. XVI, 464; R. Möhlau, daselbst XVI, 2845; ferner z. B. Nietzki, »Organische Farbstoffe«, Trewendt, Breslau, S. 110.

[2]) Diese Berichte XVII, 807.

Spiegler wie V. Meyer dieselben als Lactone auf und stellten obiger älteren Formel die folgende gegenüber:

$$\begin{matrix} C_6H_4-O \\ C_6H_4-CO \end{matrix} \quad \text{(II)}.$$

Während nun dieselbe dem indifferenten Verhalten gegen die für Ketone charakteristische Reagentien Rechnung trägt, schien sie uns weniger gut mit den sonstigen Eigenschaften der Euxanthongruppe in Einklang zu stehen. Die ältere Formel erklärt besser das Verhalten gegen Jodwasserstoff und Zinkstaub sowie gegen Kalihydrat. Gleichzeitig mit Versuchen über Synthese des Euxanthons hatten wir uns mit der Frage nach der Constitution dieses Körpers von Neuem befasst. Uns schien es vor Allem wichtig, das Verhalten gegen Kalihydrat zu verfolgen. Merz und Weith haben gefunden, dass das Diphenylenketonoxyd beim Schmelzen mit Kali in Phenol und Salicylsäure zerfällt und nahmen an, dass hierbei Phenylsalicylsäure als Zwischenproduct auftrete. Dieses Zwischenproduct ist später von R. Richter[1]) untersucht worden, der zum Resultat kam, dass das Diphenylenketonoxyd durch mässiges Schmelzen mit Kali in Dioxybenzophenon oder, wie er es nennt, Carbonyldioxydiphenyl übergehe:

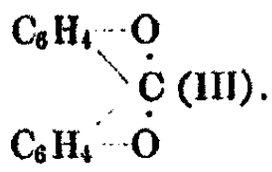
$$CO < \begin{matrix} C_6H_4 \cdot OH \\ C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}.$$

Wir hatten bei der Wiederaufnahme der Untersuchung über Euxanthon die Arbeit von Richter anfangs übersehen und haben dieses Zwischenproduct gleichfalls untersucht, wobei wir zu demselben Resultat gelangten. Durch die aus diesem Körper und dessen Aether mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen konnten wir diese Ansicht besser begründen. Der Uebergang von Diphenylenketonoxyd in ein Dioxybenzophenon ist nun bei den bisherigen Discussionen über die Constitution der Euxanthongruppe nicht genügend berücksichtigt worden, denn durch diese Thatsache ist wohl die Lactonformel als ausgeschlossen anzusehen. Ein Körper, der obiger Formel II entsprechend zusammengesetzt ist, müsste in eine Oxydiphenylcarbonsäure übergehen. Aus den Versuchen von Richter sowie aus den unserigen folgt, dass die aus dem Diphenylenketonoxyd durch Wasseraufnahme entstehende Verbindung $C_{13}H_{10}O_3$ kein Carboxyl enthalten kann, sondern dass zwei Hydroxyle anzunehmen sind. Aus dem unten angeführten Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin ist ferner die Folgerung zu ziehen, dass das dritte Sauerstoffatom ein Ketonsauerstoff sei. Es bleibt dann keine andere Möglichkeit übrig, als den Körper $C_{13}H_{10}O_3$ als Dioxybenzophenon

[1]) Journ. für pract. Chemie 28, 273.

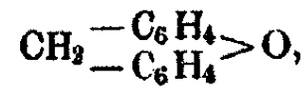
aufzufassen und zwar müssen entsprechend der Bildung aus Salicylsäure und dem Zerfallen bei energischem Schmelzen mit Kalihydrat die beiden Hydroxyle sich in der Orthostellung befinden.

Um nun mit der Thatsache, dass das Diphenylenketonoxyd in Dioxybenzophenon übergeht, die mangelnde Verbindungsfähigkeit mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin in Einklang zu bringen, liesse sich vielleicht für das erstere noch folgende Formel in Betracht ziehen:



(III).

Freilich würde diese Formel weniger gut den Uebergang in Diphenylenmethanoxyd,



beim Erhitzen mit Zinkstaub erklären; doch ist sie wohl von vornherein nicht sofort zurückzuweisen. Im Allgemeinen scheint uns jedoch die ältere Formel für das Diphenylenketonoxyd die wahrscheinlichere zu sein und es läge hier ein interessantes Beispiel über den Einfluss des zweiten Sauerstoffatoms auf den Charakter der Ketongruppe vor.

Die einzige Thatsache, die schwer mit der älteren, sowie mit der dritten Formel in Einklang zu bringen ist, betrifft die von R. Richter aufgefundene Bildung des Diphenylenketonoxyd aus orthophenylbenzoësaurem Natron und Phosphoroxychlorid und führt auch V. Meyer diese Beobachtung zu Gunsten der Lactonformel an. Es scheint uns, da diese Bildung mit dem sonstigen Verhalten nicht in Einklang steht und über dieselbe nur eine ganz kurze Angabe vorliegt, dass sie, um entscheidend zu sein, eingehender untersucht werden müsse.

Orthodioxybenzophenon, $CO(C_6H_4.OH)_2$. R. Richter hat diese Verbindung durch gemässigtes Schmelzen des Diphenylenketonoxyds mit Kali erhalten. Wir hatten sie durch Erhitzen von 1 Theil dieses Oxyds mit 2 Theilen Kalihydrat und 2 Theilen Alkohol während 3—4 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180° dargestellt. In den Röhren hat sich ein Theil des gebildeten Kalisalzes in Krystallen abgesetzt. Die Dioxyverbindung wird, durch eine Säure in Freiheit gesetzt, als Oel gefällt, welches nur schwierig fest wird. Den Angaben von Richter haben wir hinzuzufügen, dass sie bei 330—340° destillirt, dass dabei aber ein Theil unter Wasserabspaltung in Diphenylenketonoxyd zurück verwandelt wird. Deshalb war es auch nicht möglich, die Dampfdichte zu bestimmen. Abweichend von Richter haben wir gefunden, dass das Kaliumsalz zwei Atome Metall enthält. Man gewinnt es direct wie oben angegeben, oder durch Versetzen einer alkoholischen Lösung der freien Verbindung mit alkoholischem

Kali. Das Salz ist im Wasser sehr leicht, ziemlich gut in Alkohol und nicht in Aether löslich.

Gefunden wurde 25.9 und 26.4 pCt. K, während die Formel $CO(C_6H_5OK)_2$ 26.46 pCt. verlangt. Obwohl das Dioxybenzophenon sich in kohlensaurem Kali löst, wird es durch überschüssige Kohlensäure aus der alkalischen Lösung wieder ausgeschieden. Durch die meisten Metallsalze wird die Lösung des Kaliumsalzes gefällt und es bilden sich gelbgefärbte Niederschläge.

Das Dioxybenzophenon wird sowohl durch Phenylhydrazin wie durch Hydroxylamin in stickstoffhaltige Producte verwandelt. Dasselbe in alkoholischer Lösung mehrere Stunden mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt, lieferte ein Product, welches auf Wasserzusatz sich zuerst ölig ausschied, durch Krystallisiren in Form von farblosen Blättchen erhalten werden können, die bei 152° schmelzen und sich in Kali ohne Färbung lösen.

Die Stickstoffbestimmung entspricht der Formel, $(C_6H_4.OH)_2C=N-NHC_6H_5$:

	Berechnet	Gefunden
N	9.1	8.8 pCt.

Ebenso leicht wird die Verbindung mit Hydroxylamin gebildet. Es wurde das oben erwähnte Kaliumsalz mit etwas überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol 2—3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde die Lösung sauer gemacht. Beim Erkalten schieden sich lange weisse Nadeln aus, die stickstoffhaltig sind und bei 99° schmelzen.

Den schon von Richter beschriebenen Methyläther $CO(C_6H_4OCH_3)_2$ haben wir durch zweistündiges Erhitzen des krystallisirten Kaliumsalzes mit Jodmethyl auf 100° dargestellt. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 104° statt bei 98°. Die Zusammensetzung entspricht obiger Formel (gefunden C = 74.5 und H = 5.9, während die Rechnung 74.4 und 5.74 pCt. ergiebt). Richter hat schon angeführt, dass dieser Aether durch Kochen mit Natronlauge nicht zersetzt wird, wir haben gefunden, dass selbst beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 150° keine Veränderung eintritt.

In wässerig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt, entsteht eine gut krystallisirende und bei 188° schmelzende Verbindung, deren Stickstoffgehalt der Formel eines Acetoxims $(C_6H_4OCH_3)_2C=N.OH$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
N	5.46	5.55 pCt.

Der Aethyläther, $CO(C_6H_4OC_2H_5)_2$, wurde wie der Methyläther dargestellt. Er krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln und schmilzt bei 109°.

	Berechnet	Gefunden
C	75.5	75.6 pCt.
H	6.6	6.8

Gegen Alkalien ist er ebenso beständig wie der Methyläther. Er liefert mit Hydroxlamin gleichfalls eine stickstoffhaltige Verbindung. Wird der Aether mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erwärmt, so tritt keine Reaction ein. Erhitzt man aber beide Körper bis auf 200°, so entwickeln sich Wasserdämpfe und man erhält einen stickstoffhaltigen Körper, dem die Formel

$$(C_6H_4OC_2H_5)_2C = N - NHC_6H_5,$$

zukommt.

	Berechnet	Gefunden
C	76.8	76.2 pCt.
H	6.4	6.5
N	7.8	7.5

Aus verdünntem Alkohol erhält man ihn in Blättchen, die bei 114° schmelzen.

Die Acetylverbindung $CO(C_6H_4.OCOCH_3)_2$ stellten wir durch Erhitzen des Dioxybenzophenons mit Chloracetyl am aufsteigenden Kühler dar. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 96°, während Richter 83° angiebt. Wir führen die Analyse gleichfalls hier an, weil sie zeigt, wie schon Richter fand, dass zwei Acetyle eingetreten sind, der Körper, $C_{13}H_{10}O_3$, also zwei Hydroxyle enthalten muss.

	Berechnet	Gefunden
C	68.45	68.57 pCt.
H	4.69	4.70

Das zu unseren Versuchen benutzte Diphenylenketonoxyd hatten wir theils nach Perkin, theils nach Seifert[1]) dargestellt. Die Methode des letzteren, längeres Erhitzen des Phenylsalicylats bis zum Sieden und nachheriges Destilliren gewährt den Vortheil, dass sie die Anwendung des theueren Essigsäureanhydrids unnöthig macht. Letztere besitzt nun auch in theoretischer Beziehung noch ein weiteres Interesse. Seifert nahm in seiner Arbeit an, dass vermuthlich Salicylid als Zwischenproduct auftrete, dass also das aus dem Phenol stammende Phenyl nicht an der Reaction theilnehme. Diese Annahme war auch dem ganzen Verlauf der Reaction nach die natürlichste. Als wir aber denselben Versuch mit den Salicylsäureäthern von α- und β-Naphtol

[1]) Journ. für prakt. Chemie 31, 478.

sowie von Parakresol ausführten, zeigte es sich, dass hierbei neue Verbindungen entstehen, an deren Bildung die Naphtyle resp. das Kresyl theilnehmen. Aus Parakresol bildet sich ein Methyldiphenylenketonoxyd, das Toluylenphenylenketonoxyd,

$$C_6H_4<\overset{CO}{O}>C_6H_3CH_3,$$

welches bei 105° schmilzt und sich sehr leicht in heissem, weniger in kaltem Alkohol löst. Beim Erhitzen des salicylsauren α-Naphtoläthers tritt das α-Naphtylenphenylenketonoxyd auf,

$$C_6H_4<\overset{CO}{O}>C_{10}H_6.$$

Daselbe ist in kaltem Alkohol wenig, besser in heissem und sehr leicht in heissem Toluol löslich. Es bildet farblose Krystalle, die bei 155° schmelzen. Vermuthlich nimmt das Carbonyl im Napthalin die dem Sauerstoff benachbarte β-Stellung ein. Es bildet mit Pikrinsäure eine gelbrothe Verbindung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und stark grüner Fluorescenz.

Ber. für $C_{10}H_{17}O_2$		Gefunden
C	82.76	82.45 pCt.
H	4.07	4.14 »

Aus salicylsaurem β-Naphtyl entsteht das β-Naphtylenphenylenketonoxyd,

$$C_6H_4<\overset{CO}{O}>C_{10}H_6,$$

welches in Nadeln krystallisirt und bei 140° schmilzt. Die Analyse entspricht der gegebenen Formel. Gefunden Kohlenstoff 82.50 und Wasserstoff 4.21 pCt. Die Stellung des Carbonyls bleibt noch zu entscheiden, da es ebenso gut in eine α- wie in eine β-Stellung eintreten kann.

Im biesigen Laboratorium sollen die angeführten Ketonoxyde in ähnlicher Weise wie oben für das Diphenylenketonoxyd angegeben ist, untersucht werden, um für alle diese Körper zur Feststellung der Constitution zu gelangen.

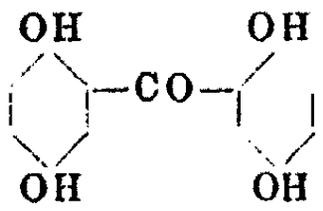
Das Zerfallen der genannten Aether der Salicylsäure erfolgt genau wie es Seifert für das Phenylsalicylat angegeben hat. Es entweicht Kohlensäure und destillirt dabei eine grosse Menge der Phenole. Während nun bei dem Phenylsalicylat nur Phenol auftritt, erhält man bei den drei angeführten Aethern immer ein Gemisch von Phenol mit dem zur Darstellung des Aethers benutzten Phenol. Die Salicysäure-Naphtyläther liefern also Gemenge von Phenol mit den Naphtolen. Vergleicht man die Formel der Aether mit denjenigen der daraus entstehenden Verbindungen,

$$C_6H_4<\overset{OH}{CO_2C_{10}H_7} \qquad C_6H_4<\overset{O}{CO}>C_{10}H_6$$

so sollten sich die letzteren nur durch Wasserabspaltung bilden. An Stelle von Wasser destilliren aber die Phenole und es entwickelt sich Kohlensäure. Vielleicht ist der Vorgang so zu erklären, dass durch das sich bildende Wasser bei der hohen über 300° liegenden Temperatur noch unveränderter Aether so gespalten wird, dass Kohlensäure und Phenole auftreten. Durch Anwendung der Seifert'schen Methode auf die Aether der Salicylsäure mit verschiedenen Phenolen lässt sich also die Gruppe dieser Ketonoxyde erheblich vergrössern. Seifert hat sich die Anwendung seiner Methode auf andere Oxy- und Amidosäuren vorbehalten und werden auch in dieser Weise neue ähnliche Körper zu erhalten sein.

Euxanthonsäure.

Baeyer hat bekanntlich das Euxanthon durch gelindes Schmelzen mit Kali in Euxanthonsäure verwandelt. Dieselbe muss nun, da das Euxanthon Dioxydiphenylenketonoxyd ist, einem Tetraoxybenzophenon entsprechen. In dieser Weise hat sie schon Baeyer aufgefasst zwar auf Grund der Zusammensetzung des Bleisalzes. Eine weitere Bestätigung liefert eine von uns erhaltene Acetylverbindung. Da durch stärkeres Schmelzen mit Kali die Euxanthonsäure in Hydrochinon verwandelt wird, so ist ihre Constitution vollkommen festgestellt und zwar entsprechend folgender Formel:



Durch Erhitzen mit 4 Molekülen Kalihydrat und überschüssigem Jodmethyl haben wir einen Aether erhalten, der freilich sich bisher nicht krystallisiren liess, aber mit Hydroxylamin einen stickstoffhaltigen festen Körper liefert. Diese Verbindungen sollen später beschrieben werden.

Die Versuche Euxanthon synthetisch zu erhalten haben bisher nur zu zwei Isomeren geführt. Aus dem Diphenylketonoxyd erhielt der Eine von uns durch Einführung zweier Hydroxyle ein Isoeuxanthon und von Bistrzycki und Kostanecki wurde ein zweites durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf β-Resorcylsäure dargestellt.

Eine Reihe von Versuchen, zu denen Hydrochinoncarbonsäure als Ausgangsmaterial diente, hat nicht zu dem gewünschten Resultat, Euxanthon zu erhalten, geführt. Ebenso haben wir bisher vergeblich

erstrebt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Chinon oder Hydrochinonmethyläther zu Körpern zu gelangen, die sich in Euxanthon überführen lassen. Die Methode, welche die Synthese des Euxanthons möglich macht, bleibt also noch zu suchen.

Genf. Universitätslaboratorium.

---

556. Hermann Hecht: Ueber die Einwirkung von Monaminen auf Citronensäure.

(Eingegangen am 12. October.)

[Aus dem Berliner Univ.-Labor. I. No. DCLXIV.]

Die Amide der Citronensäure erleiden, wie A. Behrmann und A. Hofmann[1]) gezeigt haben, unter der Einwirkung der Schwefelsäure eigenthümliche Umsetzungen. Auf Anregung des Herrn Prof. A. W. Hofmann habe ich desshalb einige substituirte Citronensäureamide dargestellt, die ich im Nachfolgenden beschreibe und später ebenfalls auf ihr Verhalten gegen Schwefelsäure zu untersuchen gedenke.

I. Methylamin.

Eine concentrirte Lösung des Citronensäure-Methyläthers in absolutem Alkohol wird mit einer möglichst starken Methylaminlösung übergossen und über Schwefelsäure gestellt. Es scheiden sich nach einigen Tagen schöne, weisse Prismen aus, die einmal aus Alkohol umkrystallisirt, Citrotrimethylamid, $C_6H_5O_4(NHCH_3)_3$ repräsentiren:

Theorie für $C_9H_{17}N_3O_4$		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	
C	46.75	46.87	—	46.71	pCt.
H	7.35	7.42	—	7.50	»
N	18.18	—	17.86	—	»

Das Citrotrimethylamid schmilzt bei 124°, löst sich sehr leicht schon in kaltem Wasser und wird durch Alkalien oder Salzsäure in der Hitze nicht merklich verändert.

In der Mutterlauge des Citramids haben Hofmann und Behrmann die Diaminsäure $C_6H_5O_4(OH)(NH_2)_2$ und die Monaminsäure $C_6H_5O_4(OH)_2(NH_2)$ aufgefunden; mir gelang es leider nicht, die ent-

[1]) Sitzungsberichte d. Acad. d. Wissenschaften zu Berlin 1884, Heft 46.

sprechenden methylirten Verbindungen zu gewinnen. Zu besseren Resultaten gelangte ich in der Naphtylreihe, wobei ich mir die Arbeit Pebal's über die Anilide[1]) zum Vorbild nahm.

II. β-Naphtylamin.

Eine Mischung von Citronensäure (1 Mol.) und β-Naphtylamin (3 Mol.), mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt, erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, braunen Masse, welche aus Eisessig umkrystallisirt, einen schönen, fast weissen, in sechsseitigen Blättchen krystallisirenden Körper darstellt. Die Analyse zeigte, dass nicht das Citrotrinaphtylamid vorliegt, sondern das Citrobinaphtylamid, $N(C_{10}H_7)C_6H_5O_4NH(C_{10}H_7)$.

Theorie für $C_{36}H_{20}N_2O_4$		Versuch I.	II.	
C	73.58	73.46	—	pCt.
H	4.45	4.68	—	»
N	6.60	—	6.58	»

Citrobinaphtylamid schmilzt bei 233° und bildet sich, wie wir im Weiteren noch öfters sehen werden, vorzugsweise, auch wenn das angewandte Molekular-Verhältniss nicht 1:3, sondern 1:2 oder 1:1 ist. Es ist in Wasser oder Salzsäure nicht löslich, schwer in Alkohol.

Das Citrotrinaphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, entsteht wenn man das Diamid mit 1 Mol. Naphtylamin auf 150—170° erhitzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig erhält man einen lichtgrauen, fast weissen Körper, welcher bei 100° getrocknet, folgende Werthe bei der Analyse ergab:

Theorie für $C_{36}H_{29}N_3O_4$		Versuch I.	II.	III.	
C	76.19	76.69	—	76.28	pCt.
H	5.11	5.19	—	5.22	»
N	7.40	—	7.45	—	»

Citrotrinaphtylamid ist ein höchst stabiler Körper, der weder von Säuren noch von Alkalien angegriffen wird. Der Schmelzpunkt der mikroskopischen, prismatischen Krystalle liegt bei 215°; sie sind nicht in Wasser, leicht in Alkohol löslich.

Citrodinaphtylaminsäure, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$, erhält man aus Binapthylamid durch ca. 6stündige Digestion mit überschüssigem, concentrirten Ammoniak bei 170°. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$(C_{10}H_7NH)C_6H_5O_4(C_{10}H_7N) + NH_4(OH) = C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2 + NH_3$$

[1]) Ann. Chem. Pharm. 82, pag. 85.

Die erkaltete bräunliche Lösung filtrirt man und versetzt sie mit Salzsäure, wobei ein gelblicher Niederschlag von Citrodinaphtylaminsäure ausfällt. Aus Alkohol schied sich die Säure in feinen, concentrisch gruppirten, mikroskopischen Nadeln aus, welche bei 100° getrocknet, folgende analytische Daten ergaben.

Theorie für $C_{26}H_{22}N_2O_5$		Versuch I.	II.	
C	70.58	70.56	—	pCt.
H	4.97	5.12	—	»
N	6.33	—	6.25	»

Die Säure schmilzt bei 172°, löst sich leicht in Alkalien, nicht in Wasser und zeigt eine schwach saure Reaction. Ihr Silbersalz, welches sich an der Luft ziemlich lange unverändert weiss erhält, hat die Zusammensetzung $C_6H_5O_4(OAg)(NHC_{10}H_7)_2$ und enthielt 19.44 pCt. Silber (der Theorie nach 19.67 pCt.).

Vermischt man eine heisse concentrirte Lösung von Citronensäure (1 Mol.) in absolutem Alkohol mit Naphtylamin (1 Mol.), so scheiden sich beim Erkalten mikroskopische, schwach rosa gefärbte Warzen ab, welche mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, bei 89° schmelzen. Die Analyse zeigte, dass das einbasisch citronensaure Naphtylamin, $C_6H_5O_4(OH)_3C_{10}H_9N$, vorlag.

Theorie für $C_{16}H_{17}NO_7$		Versuch I.	II.	III.	
C	57.31	57.14	—	5.27	pCt.
H	5.07	5.19	—	5.11	»
N	4.17	—	4.20	—	»

Das Salz löst sich leicht in Alkohol, Aether, Nitrobenzol und Wasser, schwieriger in Benzol.

Aus dem Salz könnte durch Schmelzen unter Wasserabspaltung die Citromonaphtylaminsäure entstehen:

$$C_6H_5O_4(OH)_3(C_{10}H_9N) = C_6H_5O_4(OH)_2(NHC_{10}H_7) + H_2O;$$

dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es resultirte stets das Citrobinaphtylamid.

III. α-Naphtylamin.

Die α-Naptylamin-Verbindungen verhielten sich im Wesentlichen analog denen der β-Reihe, nur machte ihre Reingewinnung einige Aenderungen bei ihrer Darstellung nöthig.

Derjenige Körper, welcher sich stets beim Zusammenschmelzen von Citronensäure und α-Naphtylamin bildet, ohne Rücksicht, ob man 1 Mol. Säure zu 1 Mol. oder 3 Mol. Amin nimmt, ist Citrobinaphtylamid, $N(C_{10}H_7).C_6H_5O_4.NH(C_{10}H_7)$.

Die Mischung erstarrt nach mehrstündigem Erhitzen auf 140—150° zu einer braunen, glasigen Masse, welche in Eisessig, Alkohol, Aceton, Benzol, Nitrobenzol u. s. w. leicht löslich ist. Am zweckmässigsten reinigt man die Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig; Wasser fällt aus der Lösung den Körper als rein weisses krystallinisches Pulver. Das reine Citrobinaphtylamid krystallisirt aus Benzol in schönen, sechsseitigen Blättchen, vom Schmelzpunkt 194°. Die Analysen ergeben folgendes Resultat:

Theorie für $C_{36}H_{30}N_2O_4$		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	
C	73.58	73.73	73.49	—	pCt.
H	4.45	4.55	4.62	—	»
N	6.60	—	—	7.07	»

In Salzsäure ist die Verbindung unlöslich.

Das Citrotrinaphtylamid, $C_6H_5O_4(NHC_{10}H_7)_3$, entsteht unter denselben Umständen wie dasjenige der β-Reihe; die zu einem Glase erstarrte Masse löst sich mit Leichtigkeit in allen neutralen Lösungsmitteln und wird aus Eisessig mit Wasser ausgefällt. Der weisslich-violette Körper zeigt unter dem Mikroscop eine deutlich krystallinische Structur von rhombischen Prismen, verändert sich nicht durch Kochen mit Säuren oder Alkalien und schmilzt bei 129°. Das Resultat der Analyse war folgendes:

Theorie für $C_{36}H_{29}N_3O_4$		Versuch I.	Versuch II.	
C	76.19	76.11	—	pCt.
H	5.11	5.20	—	»
N	7.40	—	7.51	»

Die Citrodinaphtylaminsäure, $C_6H_5O_4(OH)(NHC_{10}H_7)_2$, bildet sich wie die β-Verbindung, wenn man das Citrobinaphtylamid ca. 6 Stunden auf 150—160° mit überschüssigem Ammoniak im Einschlussrohr erwärmt. Salzsäure scheidet aus der ammoniakalischen Lösung die Säure als gelblich gefärbtes Pulver ab, welches aus Alkohol in kleinen Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 149° krystallisirt. Die alkoholische Lösung zeigt schwach saure Reaction. Die Analyse ergab:

Theorie für $C_{36}H_{32}N_2O_5$		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	
C	70.58	70.40	—	70.45	pCt.
H	4.97	5.08	—	5.12	»
N	6.33	—	6.42	—	»

Das Silbersalz der Säure, welches in Wasser schwer löslich ist, hat die Formel $C_6H_5O_4(OAg)(NHC_{10}H_7)_2$: gefunden 19.5, berechnet 19.67 pCt. Silber.

Auf die Darstellung des einbasisch citronensauren α-Naphtylamins (und der daraus event. erhältlichen Monaminsäure) musste verzichtet werden, da beim Verdunsten einer Lösung von je 1 Mol. Naphtylamin und Citronensäure über Schwefelsäure trotz mehrmaligem Entfärben mit Thierkohle, nur syrupdicke, dunkelviolette Massen resultirten, die aus keinem Lösungsmittel krystallinisch erhalten werden konnten.

557. Alexander Herzfeld: Die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der organischen Substanz im Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

So allgemein man von der Bedeutung des Gehalts an organischer Substanz im Wasser für die Werthschätzung desselben überzeugt ist, so entbehren wir bekanntlich einer Methode, welche gestattet, selbige mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Die Titration mit Chamäleon in alkalischer Lösung giebt uns zwar Vergleichswerthe für den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff, gestattet aber keinen Rückschluss auf die Natur der vorhandenen Kohlenstoffverbindungen. Degener und Maercker[1]) haben daher bei ihren Untersuchungen über die Reinigung von Fabrikwässern für die Regierungscommission, welche unter dem Vorsitz des Oberpräsidenten der Provinz Sachsen, Hrn. v. Wolff, besteht, sich derselben Methode bedient, welche Wolff zur Bestimmung des Humus vorgeschlagen hat und welche auf Oxydation der organischen Substanz mittelst Chromsäure zu Kohlensäure beruht; letztere wird im Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Degener[2]) hat vorgeschlagen, auf diese Weise den Kohlenstoff und ausserdem mittelst Chamäleon den zur Oxydation nöthigen Sauerstoff zu bestimmen. Das Verhältniss von Kohlenstoff und Sauerstoff gestattet uns dann ein Urtheil über den Grad der Oxydirbarkeit, dessen die vorhandene organische Substanz fähig ist.

Trotzdem ich nun bei der Bestimmung der organischen Substanz mit Chromsäure nach der sorgfältig durchgearbeiteten und deshalb sehr empfehlenswerthen Degener'schen Vorschrift arbeitete, kam ich bisweilen zu ganz unglaublichen Resultaten, indem viel mehr

[1]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie d. D. Reichs. Beilage zum Augustheft 1884.

[2]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie d. D. Reichs. 1882. S. 62.

Kohlenstoff im Wasser gefunden wurde, als nach den für den Glühverlust erhaltenen Werthen vorhanden sein konnte. Bei näherer Untersuchung fand ich, dass zu hohe Zahlen bei allen chlorhaltigen Wässern erhalten werden. Erwägt man, dass Chlorverbindungen beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure ihr Chlor in freiem Zustand entweichen lassen, so muss es in der That von vornherein wahrscheinlich werden, dass alles vorhandene Chlor mitgefunden werden muss, während bei Anwendung von freier Chromsäure unter Weglassen der Schwefelsäure immer auch ein Theil des Chlors entweichen wird.

Bei den folgenden Experimenten verfuhr ich nach Degener's Angaben, benutzte aber statt seines Apparates einen etwas verbesserten Rose'schen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure. Das lange Chlorcalciumrohr, welches dabei nur in der oberen Hälfte gefüllt ist, versah ich am unteren leeren Ende mit einem Kühler, so dass die entwickelten Wasserdämpfe resp. flüchtigen Säuren sich condensirten und in den Entwickelungskolben zurückflossen. Zwischen das Chlorcalcium legte ich neuerdings eine Schicht von gepulvertem Antimon, um das Chlor zu absorbiren.

Ehe letztere Einrichtung getroffen war, wurde beispielsweise erhalten:

	Zunahme des Kaliapparates
1) bei Anwesenheit von 0.1 g Kochsalz im Entwickelungskolben in destillirtem Wasser	0.0410 g
2) von 0.2 g Kochsalz	0.1209 »
3) von 0.3 g Kochsalz	0.1759 »

Es berechnet sich Chlor bei 1) 0.607; 2) 0.1214; 3) 0.1821, so dass also in der That bei 2) und 3) beinahe die ganze Menge des Chlors als Kohlensäure gefunden wurde. Folgende weitere Versuche bestätigen den Einfluss des Chlors auf das Resultat der Bestimmung.

1) 0.1 g Raffinade ohne Kochsalz gaben 0.1565 CO_2; berechnet 0.1544.

2) 0.2 g Raffinade ohne Kochsalz gaben 0.3102 CO_2; berechnet 0.3087.

3) 0.1 g Raffinade + 0.1 g Kochsalz gaben 0.1938 CO_2; berechnet 0.1544.

4) 0.1 g Raffinade + 0.2 g Kochsalz gaben 0.2623 CO_2; berechnet 0.1544.

5) 0.3 g Kochsalz ohne Raffinade gaben 0.1777 CO; berechnet 0.

6) 0.1 g Raffinade + 0.4 g Kochsalz gaben 0.4040 CO_2; berechnet 0.1544.

Wie man sieht, können durch Vernachlässigung des Chlors bei dieser Methode Fehler entstehen, die die Resultate ganz werthlos

machen, es wird dies der Fall sein beispielsweise bei der Untersuchung der Abwässer vom Knochenkohlenhause der Rohzuckerfabriken, welche recht beträchtliche Mengen Chlor enthalten können. Ich versuchte zunächst dem Uebelstande abzuhelfen, indem ich hinter das Chlorcalcium trocknes Antimon legte, welches bekanntlich Chlor begierig absorbirt. Es wurden jedoch trotzdem noch zu hohe Resultate erhalten, weil das gebildete Antimontrichlorid bei wiederholtem Gebrauch unter Wasseranziehung aus der Luft Salzsäuredämpfe ausstösst, die in den Kaliapparat übergehen. Erst nachdem das Antimon in gepulvertem Zustand in die Mitte des Chlorcalciumrohres gebracht und durch das vorn und hinten vorgelegte Chlorcalcium vor Wasserdämpfen geschützt war, wurden befriegende Resultate erhalten.

Mit vorgelegtem Antimon.

1) 0.1 g Kochsalz gab nur eine Zunahme von 0.0010 g.

2) 0.1 g Raffinade + 0.2 g Kochsalz gaben 0.1554 CO_2 statt 0.1554 berechnet.

3) 0.1 g Raffinade + 0.3 g Kochsalz gaben 0.2040 CO_2 statt 0.1544 berechnet.

4) 0.4 g Kochsalz gaben 0.0288 Zunahme.

5) 0.1 g Raffinade + 0.5 g Kochsalz gaben 0.1555 CO_2 statt 0.1544 berechnet.

6) 0.2 g Raffinade + 0.8 g Kochsalz gaben 0.3443 CO_2 statt 0.3087 berechnet.

Die Resultate fielen stets befriedigend aus, sofern nicht zu rasch gearbeitet wurde und genügend frisches Antimon vorhanden war. Es empfiehlt sich, das Metall zuvor anzuätzen und dann zu trocknen. Selbstverständlich wird man statt des Antimons auch andere Chlorabsorbtionsmittel mit Erfolg anwenden können.

Ich unternahm weiter einige Versuche, welche zeigen, dass nach dieser Methode nicht nur der Kohlenstoff in leicht oxydirbarer Form, sondern auch derjenige ziemlich beständiger Verbindungen gefunden wird. Es ist angenommen worden, dass die der Fettsäurereihe angehörigen Gährungsproducte, speciell die Buttersäure, dabei der Zersetzung entgehen.

Essigsaures Natron.

0.2 g gaben bei raschem Arbeiten 0.0840 CO_2; berechnet 0.1294

0.2 g gaben bei langsamem Arbeiten 0.1130 CO_2; berechnet 0.1294

es wurde also bei langsamem Arbeiten (bei langem Erhitzen) fast aller Kohlenstoff der Essigsäure gefunden.

Stearinsäure.

0.1 g gaben bei zweistündiger Oxydation 0.2628 CO_2; berechnet 0.2789 CO_2.

Dass die zwischen der Essigsäure und Stearinsäure liegenden Fettsäuren gleichfalls oxydirt werden, zeigt das qualitative Experiment.

Phtalsäure.

0.3 g gaben nach $1^1/_2$stündiger Oxydation 0.644 CO_2; berechnet 0.704 CO_2; es werden also auch Körper der aromatischen Reihe so gut wie vollständig zersetzt.

558. Franz Volpert: Ein Beitrag zur Kenntniss der Gluconsäuren.

(Vorgetr. in der Sitzung vom 11. October von Hrn. Alexander Herzfeld.)

Nachdem die Identität der Dextronsäure aus Dextrin und der Maltonsäure aus Maltose mit der Gluconsäure aus Glucose nachgewiesen wurde, bleiben von Isomeren der Gluconsäure noch die Lactonsäure aus Latose, die Arabonsäure aus Arabinose, die Glycogensäure aus Glycogen, die Mannitsäure aus Mannit und endlich die Paragluconsäure, welche von Hoenig[1]) durch Behandlung von gewöhnlicher Gluconsäure mit Salpetersäure von 1.3 spec. Gewicht erhalten worden ist. Von den genannten Säuren zeigen die Lactonsäure, Arabonsäure und Mannitsäure prägnante Unterschiede gegenüber der gewöhnlichen Gluconsäure, die Glycogensäure ist derselben nach der Bearbeitung von Chittenden[2]) so ähnlich, dass man füglich die Identität beider Säuren annehmen kann.

Die Paragluconsäure von Hoenig giebt krystallisirte Ammon- und Kalisalze, welche von der gewöhnlichen Gluconsäure nicht erhalten worden sind, während die Salze der alkalischen Erden im Gegensatz zu denen der letzteren Säure nur im amorphen Zustande gewonnen wurden.

Auf Veranlassung des Hr. Dr. Herzfeld habe ich mich damit beschäftigt, die Gluconsäure etwas näher zu untersuchen und insbesondere ihre Beziehungen zur Paragluconsäure festzustellen. Es lag

[1]) Wiener Monatshefte für Chemie I, 49.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 182, 206.

ursprünglich in meiner Absicht, zu diesem Behufe die Paragluconsäure mittelst Jodwasserstoff zu reduciren, wie dies mit der Gluconsäure seinerzeit von Kiliani und Kleemann[1]) geschehen ist; der unerwartete Verlauf, welchen meine Arbeit nahm, hat mich jedoch veranlasst, von diesem Vorhaben abzustehen. Ich gebe hier nur ganz kurz die Resultate meiner Versuche wieder und verweise bezüglich der näheren Daten auf eine demnächst in der Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie des deutschen Reichs zu veröffentlichende ausführliche Publication.

Zunächst habe ich die Acetylverbindung des Gluconsäureäthylesters vom Chlorcalciumäthylester aus mit Acetylchlorid dargestellt. Die in kaltem Wasser unlösliche, in heissem schwer lösliche Verbindung wurde zur Entfernung des anhaftenden Chlorcalciums mit heissem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser krystallisirt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether und stellt weisse, gut ausgebildete Krystallbüschel dar, deren Schmelzpunkt bei 103.5° liegt. Da in der Verbindung fünf Acetylgruppen gefunden wurden, ist es ganz unzweifelhaft, dass die Gluconsäure in der That fünf durch Säureradicale ersetzbare Hydroxylgruppen enthält, wie schon Fittig angenommen hatte. Zur Acetylbestimmung schlug ich das Schützenberger'sche Verfahren der Zersetzung mit Schwefelsäure ein und arbeitete dabei unter den von Herzfeld[2]) näher angegebenen Bedingungen, indem ich $^1/_2$-normale Schwefelsäure benutzte. Es ist mir ferner gelungen krystallisirbare Alkalisalze der Gluconsäure zu erhalten, indem ich dieselben aus verdünntem Alkohol krystallisiren liess. Dargestellt wurde bis jetzt das Ammonium- und Kaliumsalz. Das Ammonsalz wurde in Form von Blättchen, das Kaliumsalz in Nadeln erhalten. Beide Salze krystallisiren sehr schön. Ferner stellte ich das Amid vom Aethylester aus dar und gewann es gleichfalls in gut krystallisirter Form.

Behufs Darstellung der Paragluconsäure verfuhr ich genau nach der von Hoenig gegebenen Vorschrift, und gelang es in der That danach das Ammonsalz der Säure leicht krystallisirt zu erhalten. Verdächtig schien jedoch seine grosse Aehnlichkeit mit dem Ammonsalz der gewöhnlichen Gluconsäure. Gleichgültig ob ich die Salpetersäure längere oder kürzere Zeit einwirken liess, immer erhielt ich ein Ammonsalz von demselben äusseren Habitus. Ich stellte nun sowohl nach Hoenig's Vorschrift als auch aus dem erhaltenen Ammonsalz die Kalk- und Barytsalze der Paragluconsäure dar. Die zuerst erhaltenen Salze sind nur scheinbar amorph, unter dem Mikroskop konnten bereits deutliche Krystalle erkannt werden. Beim Umkrystalli-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1298.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 220, 217.

siren wurden gut krystallisirte Körper erhalten. Das Kalksalz unterscheidet sich in keiner Weise vom gewöhnlichen gluconsauren Kalk und enthält (aus verdünntem Alkohol) wie dieser 1 Molekül Krystallwasser, das Baryumsalz enthält 3 Moleküle Krystallwasser wie der gluconsaure Baryt und stellt rhomboïdale Blättchen dar, welche dem gluconsauren Baryt zum Verwechseln ähneln. Schliesslich stellte ich noch die Acetylverbindung der Paragluconsäure dar, indem ich dabei in genau derselben Weise verfuhr wie bei der Gluconsäure.

Da der erhaltene Pentaacetylgluconsäureaethylester genau denselben Schmelzpunkt (103.5) zeigte, wie die bestimmte Gluconsäureverbindung, auch in den übrigen Eigenschaften völlig identisch damit ist, so halte ich die Schlussfolgerung für gerechtfertigt, dass die Paragluconsäure nicht existirt und dass Hoenig seinerzeit gewöhnliches gluconsaures Ammonium vor sich gehabt hat. Augenscheinlich hat derselbe damals, als die Darstellung der Gluconsäure[1]) noch Schwierigkeiten verursachte, mit geringen Mengen Material arbeiten müssen und deshalb die Krystallisationsfähigkeit der Kalk- und Barytsalze übersehen. Von vornherein musste freilich eine derartige Umlagerung unter dem Einfluss einer kalten Salpetersäure 1.3 in der Gruppe dieser gesättigten Säuren unwahrscheinlich erscheinen.

Ich bin damit beschäftigt, die Gluconsäure weiter zu untersuchen, und habe dieselbe zunächst von neuem oxydirt.

Berlin, im October 1886.

559. K. Krekeler: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Ketone.

(Eingegangen am 13. Ocober.)

Wie ich schon früher (diese Ber. XIX, 674), mittheilte, werden Ketone der aromatischen und der Thiophenreihe mit conc. Schwefelsäure so gespalten, dass Fettsäuren einerseits, aromatische oder Thiophensulfosäuren andererseits entstehen, so erhält man z. B. aus Aethylthiënylketon nach der Gleichung:

$$C_4H_3S.CO.C_2H_5 + H_2SO_4 = C_4H_3.SO_3H + C_2H_5COOH$$

Propionsäure und Thiophensulfosäure. Diese Reaction wurde von Muhlert verwerthet, um die bisher nicht zu erhaltenden Sulfosäuren homologer Thiophene zu erhalten (Ber. XIX, 1620).

[1]) Gluconsäure stellte sich stets nach dem vortrefflichen von Kiliani und Kleemann angegebenen Verfahren dar.

Allgemein zeigte sich, wie Schleicher[1]) und Muhlert[2]) bestätigten, dass Schwefelsäure bei höherer Temperatur die aromatischen Ketone an der Stelle angreift, wo das Fettsäureradikal angelagert ist, und dass dieses entweder als entsprechende Fettsäure abgespalten, oder, wie bei dem Acetophenon ganz zerstört wird. An die Stelle des Fettsäurerestes tritt dann die Sulfogruppe. Zur weiteren Verallgemeinerung obiger Reaction habe ich jetzt auch ein aromatisches Keton von anderer Constitution, nämlich das Benzylmethylketon auf sein Verhalten gegen Schwefelsäure bei höherer Temperatur geprüft. Hier wird gleichfalls das Fettsäureradikal als Fettsäure abgespalten, während an den Benzylrest die Sulfogruppe tritt und Benzylsulfosäure sich bildet.

Als ich noch mit obigen Untersuchungen beschäftigt war, deren ursprüngliches Ziel die Gewinnung von Ketonsulfosäuren gewesen, gelang es Herrn Schleicher, Acetoäthylthiënon,

$$CH_3 . CO . C_4 H_2 S . C_2 H_5$$

in eine Sulfosäure überzuführen, indem er nicht mit conc. Schwefelsäure in der Hitze, sondern mit Pyroschwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid in der Kälte arbeitete. Da derselbe seine Arbeit nicht fortführen konnte, Sulfosäuren aromatischer Ketone vom Typus des Acetophenons bislang aber noch nicht bekannt sind, so suchte ich auch andere aromatische Ketone in ihre Sulfosäuren überzuführen und die Eigenschaften derselben näher zu prüfen.

Es zeigte sich, dass es leicht gelingt, aromatische Ketone glatt zu sulfuriren, wenn man dieselben längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade behandelt oder auch mit fester Pyroschwefelsäure bei niedrigerer Temperatur kurze Zeit digerirt.

Die so erhaltenen und untersuchten Ketonsulfosäuren bilden alle äusserst leicht lösliche Salze und sie selbst lösen sich in Wasser wie in conc. Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe auf.

Ihr Doppelcharakter — als Keton und starke Säure — zeigt sich darin, dass sie, mit Phenylhydrazin behandelt, einerseits das Sauerstoffatom der Karbonylgruppe durch den Rest $N_2 H C_6 H_5$ substituiren, dass aber die so gebildete Sulfosäure sogleich mit einem weiteren Molekül Phenylhydrazin sich zu einem Salz verbindet.

Die so entstehenden salzartigen Verbindungen sind charakteristisch für die Ketonsulfosäuren, sie sind in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisiren sehr schön und können daher leicht zur Reinigung der

---

[1]) Diese Berichte XIX, 661.
[2]) Diese Berichte XIX, 661.
[3]) Diese Berichte XIX, 661.

Ketonsulfosäuren benutzt werden, da beim Kochen mit Aetzbaryt aus ihnen das Phenylhydrazin wieder abgespalten wird.

Die Wiederabspaltung der ursprünglich angewandten Ketone aus ihren Sulfosäuren gelang nach keiner der bekannten Methoden zur Darstellung der Stammsubstanzen aus deren Sulfosäuren. Es scheint, dass hierbei die Ketone weitergehende Zersetzungen erleiden.

Benzylmethylketon und concentrirte Schwefelsäure.

Benzylmethylketon, $C_6H_5 . CH_2 . CO . CH_3$, wurde mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig über einer kleinen Flamme erhitzt, bis eben Reaction eintrat, die sich dann von selbst vollendete. Nachdem das erkaltete Reactionsgemisch in Wasser gegossen und mit Wasserdampf behandelt war, so lange das Destillat noch sauer reagirte, wurde aus demselben in bekannter Weise das Bleisalz einer Sulfosäure gewonnen. Dieses wurde in das Natriumsalz übergeführt und letzteres mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorid umgewandelt. Das so erhaltene und gereinigte Chlorid zeigte einen Schmelzpunkt von 92°, der mit dem des Benzylsulfosäurechlorides übereinstimmt.[1]) Da in dem auf oben beschriebene Weise erhaltenen sauren Destillat sich deutlich grössere Mengen von Essigsäure nachweisen liessen, so folgt, dass die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Benzylmethylketon nach der Gleichung vor sich gegangen war:

$$C_6H_5CH_2COCH_3 + SO_4H_2 = C_6H_5CH_2SO_3H + CH_3COOH.$$

Benzylmethylketonsulfosäure $C_6H_4<^{CH_2COCH_3}_{SO_3H}$

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man Benzylmethylketon mit concentrirter Schwefelsäure nicht brüsk erhitzt, sondern längere Zeit mit derselben auf dem Wasserbade erwärmt, oder wenn man es nur kurze Zeit mit fester Pyroschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur digerirt. Alsdann wird es ohne jede Spaltung in seine Sulfosäure umgewandelt. Eine Analyse des so direct erhaltenen und nicht weiter gereinigten Salzes zeigte einen Bleigehalt von 33.80 pCt. an, während sich für $\left(C_6H_4<^{CH_2COCH_3}_{SO_3}\right)_2Pb$ 32.70 pCt. berechnet.

0.135 g Substanz gaben 0.0668 g Bleisulfat = 0.0456 g Blei = 33.80 pCt. Blei.

Acetophenonsulfosäure $C_6H_4<^{COCH_3}_{SO_3H}$

Andauerndes Erhitzen des Acetophenons (circa 12 Stunden) mit überschüssiger, concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade führt

[1]) Diese Berichte V, 534.

dasselbe in seine Sulfosäure über. Leichter kann man zu demselben Ziele gelangen, wenn man feste Pyroschwefelsäure anwendet.

Die Darstellung der Acetophenonsulfosäure geschieht am besten auf folgende Weise: Auf 1 g Acetophenon werden 4 g Pyroschwefelsäure angewandt. In die abgewogene Säure lässt man tropfenweise unter guter Kühlung das Acetophenon einfliessen, das sich darin mit intensiv rother Farbe löst. Zur Vollendung der Sulfurirung ist es nöthig, die Mischung noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zu erhitzen, wobei die rothe Farbe der Lösung in eine dunkelgrüne übergeht. Führt man das Eintropfen des Acetophenons in die Pyroschwefelsäure nicht unter guter Kühlung und langsam aus, so findet meist eine starke Erhitzung statt, und unter Aufschäumen der ganzen Masse wird das Acetophenon in Benzoësäure und Benzolsulfosäure übergeführt, eine Reaction, die der Einwirkung englischer Schwefelsäure auf Acetophenon bei höherer Temperatur entspricht.[1])

Aus der in der oben angegebenen Weise erhaltenen Lösung der Acetophenonsulfosäure wird dieselbe in bekannter Weise mittelst Bleicarbonat isolirt.

Das acetophenonsulfosaure Blei löst sich mit gelber Farbe sehr leicht in Wasser und wird nach zweimaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol rein erhalten.

Analyse:

0.1362 g bei 150° getrocknetes Bleisalz gaben 0.0664 g SO Pb, die 34,03 pCt. Blei entsprechen, während sich für

$$\left(C_6H_4{<}^{CO\,CH_3}_{SO_3}\right)_2 Pb.\ 34.21\ pCt.$$

berechnen.

Acetophenonsulfosäure und Phenylhydrazin,

$$C_6H_4{<}^{C(N_2.H.C_6H_5)CH_3}_{SO_3H(N_2H.C_6H_5)}$$

Aus dem oben beschriebenen Bleisalz lässt sich durch Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff die freie Sulfosäure leicht erhalten.

Dieselbe ist äusserst hygroskopisch; in Wasser und concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelblichgrüner Farbe. Versetzt man ihre ziemlich concentrirte Lösung mit überschüssigem freien Phenylhydrazin und erhitzt nur wenige Minuten auf dem Wasserbade, so entsteht ein sehr reichlicher Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Nachdem derselbe abfiltrirt und durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt war, bildete er schön weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die sich in Alkohol leicht lösen und sich im feuchten Zustande an der Luft bald dunkel färben.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 678.

Bei der Stickstoffbestimmung der trockenen Verbindung gaben:

0.2455 g Substanz 30,2 cc N bei 16° C. und 748 mm Druck = 0.03476 g N = 14.15 pCt. N.

0.2334 g Substanz gaben 30 cc N bei 16° C. und 748 mm Druck = 0.034416 g N = 14.31 pCt.

Im Durchschnitt also 14.23 pCt. N.

Für $C_6H_4<^{C(N_2.HC_6H_5)CH_3}_{SO_3H(N_2.HC_6H_5)}$ berechnen sich 14.10 pCt. N.

Bei der Behandlung der Acetophenonsulfosäure mit dem freien Phenylhydrazin war also offenbar einerseits das Sauerstoffatom der Karbonylgruppe durch den Rest = $N_2HC_6H_5$ ersetzt und zugleich hatte die so gebildete Sulfosäure sich mit einem weiteren Molekül Phenylhydrazin verbunden und ein Salz gebildet.

Kocht man obige Verbindung nur kurze Zeit mit überschüssigem Aetzbaryt, so werden 2 Moleküle Phenylhydrazin abgespalten und acetophenonsulfosaures Baryum geht in Lösung, wie die Analyse des so erhaltenen Baryumsalzes bewies.

0.2102 g bei 140° getrocknetes Ba-Salz lieferten 0.092 g SO_4Ba = 25.73 pCt. Ba.

Berechnet für $\left(C_6H_4<^{COCH_3}_{SO_3}\right)_2Ba$ = 25.61 pCt. Ba.

Isobutyrothienonsulfosäure, $C_4H_2S<^{COCH(CH_3)_2}_{SO_3H}$

In derselben Weise wie Acetophenon lässt sich auch Isobutyrothienon — dessen Untersuchung ja den Ausgangspunkt für meine Arbeit gebildet hatte — in seine Sulfosäure überführen; nur geht hierbei die Sulfurirung mit fester Pyroschwefelsäure schon in der Kälte fast momentan vor sich.

Aus der Isobutyrothienonsäure wurde das Bleisalz dargestellt, das sich äusserst leicht mit gelblichgrüner Farbe in Wasser löst und leicht aus siedendem verdünnten Alkohol umkrystallisirt werden kann. Dasselbe verliert alles Wasser erst bei 150°—160°. So getrocknet gaben 0.2246 g Salz 0.1008 g SO_4Pb = 30.66 pCt. Pb.

Für $\left(C_4H_2S<^{COC_3H_7}_{SO_3}\right)_2Pb$ berechnen sich 30.75 pCt. Blei.

Isobutyrothienonsulfosäure und Phenylhydrazin,

$$C_4H_2S<^{C(N_2HC_6H_5)C_3H_7}_{SO_3H(N_2HC_6H_5)}$$

Diese Verbindung wurde in genau derselben Weise erhalten, wie die entsprechende Phenylhydrazinverbindung der Acetophenonsulfosäure.

Dieselbe krystallisirt sehr schön in glänzenden Blättchen aus heissem Wasser und ist leicht in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser löslich. Ausgezeichnet ist auch sie, wie die entsprechende Verbindung der Acetophenonsulfosäure dadurch, dass sie sich mit gelblichgrüner Farbe in concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Bei einer Stickstoffbestimmung gaben:

0.156 g Substanz 18.4 cc N bei 19° Cu 745 mm Druck = 13.21 pCt.

Berechnet ist für $C_4H_2S<\begin{matrix}C(NNHC_6H_5)C_3H_7\\SO_3H(H_2NNHC_6H_5)\end{matrix}$ 12.96 pCt. N.

Durch Kochen mit Aetzbaryt wird auch aus dieser Verbindung alles Phenylhydrazin wieder abgespalten und isobutyrothiënonsulfosaures Baryum erhalten als ein gelbes Salz, welches sich äusserst leicht in Wasser auflöst.

Die Analyse des trockenen Salzes ergab:

0.2102 g Substanz gaben 0.0811 g Baryumsulfat = 0.0477 g Baryum = 22.71 pCt. Baryum.

Berechnet für $\left(C_4H_2S<\begin{matrix}CO\,C_3H_7\\SO_3\end{matrix}\right)_2$ Ba 22.69 pCt. Baryum.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

560. G. Merling: Ueber die bei Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin entstehenden Verbindungen. — Neue Synthese von Piperidinderivaten.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit (diese Berichte 17.2139) habe ich der Gesellschaft über zwei durch Einwirkung von Brom auf das Dimethylpiperidin Hofmann's erhaltene gebromte Verbindungen Mittheilung gemacht, von denen sich die eine unzweifelhaft als ein Ammoniumbromid, die andere als ein bromwasserstoffsaures Salz erwies.

Beim Festhalten an der von A. W. Hofmann gegebenen Formel des Dimethylpiperidins konnte die Bildung des Ammoniumbromids nur durch die Annahme einer molecularen Umlagerung primär gebildeten bromwasserstoffsauren Monobromdimethylpiperidins gedeutet worden. Auf der anderen Seite aber musste es befremdend erscheinen, dass das neben dem Ammoniumbromid gebildete gebromte bromwasserstoffsaure Salz nicht eine ähnliche Umlagerung in ein Ammoniumbromid erfuhr, wie ich auch damals schon hervorhob.

Bei weiterer Verfolgung dieser Verhältnisse hat sich später herausgestellt, dass das Ammoniumbromid seine Entstehung nicht einer Umlagerung in dem Sinne verdankt, wie in der oben citirten Abhandlung angenommen wurde; es hat sich ferner ergeben, dass das neben jenem entstehende bromwasserstoffsaure Salz mit ersterem in engster Beziehung steht.

Mein College W. Roser hat gelegentlich der Mittheilung von Versuchen über Thebaïn[1]) die richtige Interpretirung meiner Beobachtungen schon angedeutet. Ich erlaube mir behufs Ergänzung und Richtigstellung der dort gemachten Angaben das Folgende hinzuzufügen: Mit grossem Scharfblicke hat Herr Roser aus dem bei Destillation des Dimethylpiperidinammoniumoxydhydrats stattfindenden Vorgange nach Analogie mit dem Verhalten des Trimethyläthylammoniumoxydhydrats beim Erhitzen, die richtige, schon früher von Ladenburg vertheidigte Formel des Dimethylpiperidins abgeleitet. Beim Lesen der Roser'schen Abhandlung gewinnt man nun den Eindruck, als sei von diesen Erwägungen ausgehend die theoretische Klarlegung meiner Beobachtungen hervorgegangen.

Dem ist aber nicht so. Das Verdienst hier Licht geschafft zu haben gebührt Herrn Professor Rathke. Herr Professor Rathke, welcher seiner Zeit mit mir über meine Arbeit Rücksprache nahm, äusserte, auf der Formel Ladenburg für das Dimethylpiperidin fussend, seine Ansicht über die Entstehung und die Constitution des Bromdimethylpiperidinammoniumbromids mir gegenüber viel früher schon in der von Roser dargelegten Weise. — Die Formel Ladenburg's für das Dimethylpiperidin ist bekanntlich:

$$CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3. \end{cases}$$

Nach Professor Rathke sollte nun die Einwirkung des Broms auf diese Verbindung in erster Linie in einer einfachen Addition zweier Atome Brom bestehen, unter Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung, während in zweiter Linie eine ringförmige Schliessung der Kohlenstoff-Stickstoffkette des Dibromdimethylpiperidins vermuthet wurde, im Sinne der Gleichungen:

1) $$CH_2 : CH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases} + 2Br$$
$$= Br\,CH_2 . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3. \end{cases}$$

2) $$Br . CH_2 . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2 . N \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$
$$= CH_2 \begin{cases} CHBr . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{cases} \overset{V}{N} \begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \\ Br \end{cases}$$

[1]) W. C. Howard und W. Roser, Diese Berichte XIX, 1596.

Diese Auffassung hat sich in der That durch das Experiment als zutreffend erweisen lassen, wie sich aus Nachstehendem ergiebt.

Das neben dem Ammoniumbromid entstandene, wiederholt erwähnte bromwasserstoffsaure Salz erwies sich bei näherer Untersuchung als die Bromwasserstoffverbindung des von Prof. Rathke prognosticirten Dibromdimethylpiperidins von obiger Constitution.

Das bromwasserstoffsaure Dibromdimethylpiperidin spaltet beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol leicht Bromwasserstoff (in der Kohlenstoffkette) ab, es lässt sich daher nicht unzersetzt umkrystallisiren und erklärt sich somit auch der bei der ersten und bei wiederholten Analysen zu niedrig befundene Bromgehalt. (Diese Berichte XVII, 2142). Platinchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung der salzsauren Base[1]) einen gelben krystallinischen Niederschlag, welcher aus heissem Wasser in orangegelben, backenden Nadeln, wie die Analyse zeigt, nicht unzersetzt krystallisirt.

Berechnet für	Gefunden[2])		
$(C_5H_9Br_2N(CH_3)_2 . HCl)_2PtCl_4$	I.	II.	III.
Pt.: 20.3	22.0	23.3	22.5

Natronlauge scheidet aus der wässrigen Lösung des bromwasserstoffsauren Dibromdimethylpiperidins, wie ich früher schon angegeben, (loc. cit.) eine schwere ölige Base aus. Dieselbe löst sich in kaltem Alkohol zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Erwärmt man aber diese Lösung nur kurze Zeit, so wird sie neutral und es scheiden sich alsbald die charakteristischen Krystalle des Monobromdimethylpiperidinammoniumbromids aus. Somit ist der Uebergang des Dibromdimethylpiperidins in das isomere Ammoniumbromid, wie in Gleichung 2 angedeutet, thatsächlich erwiesen. Ein glatterer und interessanterer Uebergang eines aliphatischen Amins in ein Derivat des Piperidins lässt sich kaum denken.

Wollen wir uns Rechenschaft geben über die Entstehung des bromwasserstoffsauren Dibromdimethylpiperidins, so müssen wir nothwendig neben dem Ammoniumbromid und jenem Salze noch die Existenz wenigstens eines bromärmeren Körpers in der durch Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin resultirenden Reactionsmasse zugeben. Wir haben oben gesehen, dass das Dibromdimethylpiperidin leicht Bromwasserstoff abspaltet. Die einfachste Erklärung für die Bildung der bromwasserstoffsauren Dibrombase würden wir in der

---

[1]) hergestellt durch Einwirkung feuchten Chlorsilbers auf das bromwasserstoffsaure Salz.

[2]) 1) lufttrocken. 2) schwefelsäuretrocken. 3) bei 100—110° getrocknet.

Annahme finden, dass zwei Moleküle primär gebildetes Dibromdimethylpiperidin im Sinne folgender Gleichung auf einander wirken:

$$2\left(CH_2Br\,.\,CHBr\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}\right)$$

$$= CH_2Br\,.\,CHBr\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases},\ HBr$$

$$+ CH_2:C:CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2.N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases},\ HBr.$$

Ein bromwasserstoffsaures Salz einer bromfreien Base von dieser Zusammensetzung konnte nun auch in der That in den letzten Mutterlaugen des bromwasserstoffsauren Dibromdimethylpiperidins nachgewiesen werden, wenngleich ich die Base nicht im völlig reinen Zustande in Händen gehabt habe. — Fügt man zu der erwähnten Mutterlauge Natronlauge, so scheidet sich eine leichte ölige, fast bromfreie Base aus. Von der Lauge getrennt und mit Wasserdämpfen destillirt stellt sie ein dünnflüssiges, auf Wasser schwimmendes farbloses Oel dar, welches aber gleichwohl nicht völlig bromfrei war.

Die salzsaure, selbst ziemlich verdünnte Lösung dieser Base erstarrt auf Zusatz von Platinchlorid zu einem Brei lichtgelber Blättchen des Platinsalzes, welches aus siedendem Wasser in olivfarbenen Blättern krystallisirt. Die Platinbestimmung ergab 32.87 und 32.37 pCt. Platin, während das Platinsalz einer Base von obiger Zusammensetzung 30.8 pCt. verlangt. Offenbar rühren die Abweichungen jener Zahlen von dem schwachen Bromgehalt der Base her. Nicht übersehen darf werden, dass in der Reactionsmasse von Brom auf Dimethylpiperidin auch ungesättigte bromhaltige Base enthalten sein kann, entstanden nach der Gleichung:

$$CH_2Br\,.\,CH\,Br\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$$

$$= CH\,Br:CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,N\begin{cases}CH_3,\\CH_3\end{cases}\,HBr\,od.$$

$$= CH_2:CBr\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,N\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases},\,HBr\,.$$

Doch habe ich auf solche Körper nicht weiter gefahndet, da sie für die Klarlegung obiger Verhältnisse ohne Bedeutung sind. — Ungleich einfacher wird sich der Process der Einwirkung von Brom auf Dimethylpiperidin gestalten, wenn man nicht von der freien Base ausgeht, sondern das Brom auf bromwasserstoffsaures oder chlorwasserstoffsaures Dimethylpiperidin einwirken lässt.

Obiger Arbeit lag ursprünglich der Gedanke zu Grunde, es möchten sich, von gebromten Derivaten des Dimethylpiperidins ausgehend, Körper, welche dem Tropin nahe stehen, darstellen und so neue Anhaltspunkte für die Erforschung der Constitution dieser Base gewinnen lassen. Ich habe die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fort-

gesetzt, aber schon die in Obigem mitgetheilten Erfahrungen sind insofern von nicht zu unterschätzender Bedeutung auch für die Frage nach der Constitution des Tropins, als sie — eine schnurgerade Consequenz der Constitution des Dimethylpiperidins — das Methyltropin als eine der Fettreihe angehörende Base aufzufassen zwingen. Die experimentelle Bestätigung hierfür wird durch das Studium des Verhaltens von Brom gegen bromwasserstoffsaures Methyltropin zu erbringen sind. Zugleich sind dadurch auch bedeutsame Winke für die Einschlagung der zur Synthese des Methyltropins und Tropins führenden Wege gegeben.

Nicht weniger wichtig als die Verfolgung dieser Verhältnisse ist ein genaues, systematisches Studium des Verhaltens ungesättigter, dem Dimethylpiperidin analog constituirter Amine[1]) der Fettreihe gegen Brom, um zu entscheiden, ob die Ringschliessung der Kohlenstoff-Stickstoffkette auch dann erfolgt, wenn dieselbe mehr oder weniger als 5 Atome Kohlenstoff in normaler Folge enthält. Leider ist es mir durch meine gegenwärtige Stellung nicht vergönnt selbst Theil an diesen Untersuchungen zu nehmen; dieselben werden aber im Laboratorium des Herrn Professor Zincke zu Marburg, in welchem auch die vorstehende Arbeit abgeschlossen wurde, in der angedeuteten Richtung fortgeführt werden.

Crumpsall bei Manchester, im September 1886.

---

561. F. Fittica: Ueber das vierte Monobromphenol (Entgegnung) und vorläufige Mittheilung über ein zweites Monobrombenzol.

(Eingegangen am 15. October).

Im Jahre 1883[2]) erhielt ich durch sorgfältige Behandlung des Phenols in alkoholischer Lösung mit Brom ein neues: viertes Monobromphenol.[3]) Dieser Mittheilung entgegen erschien vor Kurzem von A. Hand (aus dem Geuther'schen Laboratorium)[4]) eine Abhandlung, in welcher dieser zum Schlusse kommt, dass die von mir

---

[1]) Das erste Glied dieser Reihe von Aminen würde das Allyldimethylamin $\left.\begin{matrix} CH_2=CH.CH_2 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}$N sein.

[2]) Journ. für prakt. Chem. (2) 28, 176 und Jahresber. für 1883, 898 f.

[3]) Siehe auch New-York. Acad., Ann. 3, 67 (1884) und Ann. chim. phys. (6) 4, 561 (1885).

[4]) Ann. Chem. Pharm. 234, 129.

dargestellte Verbindung keine neue, sondern unreines Parobromphenol sei. Enthalte Letzteres eine Spur Wasser, so krystallisire es selbst bei —10 bis —12° nicht, jedoch baldigst, sowie man dieses flüssige Bromphenol über Schwefelsäure stelle. Demgegenüber theile ich hierdurch mit, dass mein Präparat (etwa 8 g), welches, ehe es destillirt wurde, längere Zeit über völlig entwässertem Chlorcalcium gestanden hatte, nach 14 tägigem Stehen über Schwefelsäure nicht die Spur einer Krystallisation, sondern lediglich eine braune Färbung zeigte (das ursprüngliche Präparat war völlig farblos). Ja selbst, als ich neben dem flachen Gefässchen, in welchem sich das Bromphenol über Schwefelsäure befand, Phosphorsäureanhydrid brachte, bildete sich gleichfalls nach wochenlangem Stehen nicht die geringste Menge von Krystallen.

Hiernach muss ich mein früheres Resultat resp. die Existenz eines vierten Bromphenols völlig aufrecht erhalten, zumal da nur die obigen Krystallisationsversuche, sonst aber keine Versuche mit meinem Bromphenol von Seiten Hand's unternommen wurden; vor Allem nicht die Darstellung der neuen Nitroderivate, worauf ich in meiner Originalabhandlung das Hauptgewicht legte. Es ist aber ferner leicht zu zeigen, dass Hand durch Anwendung einer wesentlichen Modification meines Verfahrens gar kein reines viertes Bromphenol, wenigstens nicht in grösserer Ausbeute, erhalten konnte.

In meiner betreffenden Abhandlung[1]) ist nämlich ausdrücklich für das Einbringen von Brom die Anwendung eines (trichterförmig erweiterten) Haarröhrchens vorgeschrieben und bemerkt, dass ohne dieses Mittel, wegen zu grosser Temperaturerhöhung der Reactionsmasse, die Bildung des neuen Körpers hintertrieben werde. Nichtsdestoweniger hat sich Hand eines gewöhnlichen Topftrichters bedient, da Er fand, dass (bei Abkühlung durch Schneewasser) die Temperatur nicht besonders hoch stieg; natürlich nicht, da die durch die Molecularbewegung bewirkte Erhöhung der Temperatur mittelst des Schneewassers fortgenommen wurde. Es darf aber zur Bildung des vierten Bromphenols die Temperatur auch nicht einen Augenblick höher als 20° steigen, und ich selbst konnte genugsam feststellen, dass bei Vernachlässigung der Vorsichtsmaassregeln wesentlich *p*-Bromphenol statt der neuen Verbindung entstand. Daher habe ich nur durch kaltes Wasser gekühlt und die Anwendung des Haarröhrchens vorgeschrieben. Die Thatsache endlich, dass Hand beim Rectificiren Seines Rohproducts grössere Mengen von Bromäthyl erhielt, während ich bis 195° fast gar nichts abdestilliren konnte, beweist auf's Deutlichste, dass bei ihm das anfänglich (nach beiden Methoden) entstandene

[1]) Journ. für prakt. Chem. 2, 28, 180 f.

Bromäthyl gar nicht weiter reagirt hat, während es bei der Innehaltung meiner genauen Vorschrift sein Brom wiederum an das Phenol zur Bildung des neuen Körpers würde abgegeben haben. Dies ist meines Erachtens der Grund, weshalb er das vierte Bromphenol nicht rein erhalten hat, sich also aus seinem Product gewöhnliches Parabromphenol abscheiden liess. —

Im Anschluss an Obiges möge es mir erlaubt sein, eine kurze vorläufige Mittheilung über ein zweites Monobrombenzol zu machen.

Uebrigens muss ich bemerken, dass ich an nachfolgend scizzirter Arbeit bereits über zwei Jahre thätig gewesen bin, das Resultat derselben also nicht im banalen Sinne als »vorläufig« bezeichnet werden kann.

Lässt man zu einem Gemenge von 80 g Benzol und 50 g Alkohol, dem 13 g amorpher Phosphor zugesetzt wurde, 160 g Brom mittelst eines trichterförmig erweiterten Haarröhrchens fliessen, und zwar unter Abkühlung, giesst nach der Einwirkung in Sodalauge und sodann in Wasser, trocknet, filtrirt und destillirt das in diesem untersinkende Oel, so erhält man wesentlich ein zwischen 66 und 70° (68°) destillirendes Oel (ohne dass zunächst Bromäthyl überginge), das aus einer Molekülverbindung: Monobrombenzol-Benzol der Formel $(C_6H_5Br)_2 . C_6H_6$ besteht (gefunden Br = 40.55 pCt.; berechnet 40.81 pCt.). Diese spaltet sich aber bei weiterem Rectificiren in das neue Monobrombenzol und eine zweite Molekülverbindung vom Siedepunkte 74 bis 76° und der einfacheren Formel $C_6H_5Br . C_6H_6$ (gef: C = 60.79, H = 5.10, Br = 34.29 pCt.; ber.: C = 61.28, H = 4.68, Br = 34.04 pCt.). Letztere Verbindung ist beständiger als die obige; man kann sie unter gewöhnlichem Druck 1 bis 2 mal ohne merkliche Zersetzung destilliren. Das aus der ersteren Molekülverbindung abgespaltene neue Monobrombenzol siedet nach mehrfachem Fractioniren gegen 64° (wahrscheinlich bei 62°), ist aber bis jetzt nicht völlig rein erhalten worden. Da indess das bekannte Monobrombenzol bei 154° siedet, so darf ich wohl mit ziemlicher Sicherheit glauben, dass die von mir gewonnene Verbindung von obigem Siedepunkte ein Isomeres des bekannten ist. Die eine Fraction (Siedepunkt 60 bis 64°) gab bei der Analyse 44.95 pCt. C und 4.86 pCt. H (berechnet für C_6H_5Br: C = 45.86, H = 3.18 pCt.); die andere (Siedepunkt 63 bis 66°) bei der Brombestimmung mit Salpetersäure im Rohr gab 52.59 pCt. Br (berechnet für C_6H_5Br: Br = 50.95 pCt.).

Ich gedenke sobald als möglich meine hier kurz mitgetheilten Versuche wieder aufzunehmen und an einem anderen Orte ausführlicher darüber zu berichten.

562. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Cyankalium in alkoholischer Lösung, welche mir zur Darstellung von *o*-Nitrobenzylcyanid dienen sollte, ist vor mehreren Jahren von Gabriel und Borgmann [1]) als Zwischenstufe zur Bereitung von *o*-Nitrophenylessigsäure aus *o*-Nitrobenzylchlorid benutzt worden; die genannten Forscher, denen es begreiflicherweise um die Isolirung des intermediär entstehenden Cyanides nicht zu thun war, heben hervor, wie gering die Ausbeute an *o*-Nitrophenylessigsäure sei. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dass die Ursache nicht in der Verseifung des *o*-Nitrobenzylcyanides, — dieselbe vollzieht sich vielmehr quantitativ — sondern in der Bildung desselben aus dem entsprechenden Chlorid zu suchen ist. Neben der normalen Reaction, dem Ersatz von Chlor durch Cyan, verlaufen andere Processe, welche zum Theil die Bildung des Cyanides derart überwuchern, dass dasselbe nicht nur nicht in der von der Theorie geforderten Menge, sondern nicht einmal als Hauptproduct auftritt. Da von den drei neben dem *o*-Nitrobenzylcyanid entstehenden Körpern kein einziger beim Kochen mit Salzsäure *o*-Nitrophenylessigsäure liefert, so erklärt sich die von Gabriel und Borgmann beobachtete, geringe Ausbeute an dieser Säure.

Die alkoholische Lösung von 21 g *o*-Nitrobenzylchlorid [2]) wurde langsam zu 7 g in wenig Wasser gelöstem Cyankalium hinzugegeben; die Farbe der anfangs violetten Lösung geht in Roth über, wird beim Erwärmen dunkelviolett, um zum Schluss wieder unter gleichzeitiger Abscheidung von Chlornatrium in helles Rothbraun umzuschlagen, welches auch nach länger fortgesetztem Kochen stationär bleibt. Nach 6—7stündigem Sieden setzt man das 2—3fache Volum Wasser hinzu; das dadurch abgeschiedene hellbraune Oel erstarrt nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen, über welchem sich ein Gewirr schwach gelber, zu Büscheln vereinigter Nadeln ausscheidet; dieselben stellen das unten beschriebene *o*-Nitrobenzylcyanid in nahezu reinem Zustand dar.

Die wässrige Lösung scheidet beim Ansäuern eine sehr geringe, gelbe, sich langsam zu Flocken zusammenballende Trübung A aus, von welcher später die Rede sein wird.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2064.

[2]) Das Material verdanke ich der Direction der Farbwerke Höchst, der ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Der Schmelzkuchen sammt den darüber befindlichen Krystallen wird mit der 80—100fachen Menge siedenden Wassers extrahirt; er schmilzt dabei zu einem schweren, dunkelbraunen Oel B, von welchem man die kochende Lösung vorsichtig abhebert und durch ein genässtes, auf 100° erhitztes Faltenfilter abgiesst. Schon nach wenigen Minuten wird das Filtrat durch Abscheidung einer milchigen Trübung undurchsichtig und nach mehrstündigem Stehen an kühlem Ort ist das Gefäss mit einem Haufwerk breiter, atlasglänzender Nadeln erfüllt, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von Spuren des in Wasser nicht ganz unlöslichen *o*-Dinitrocyandibenzyls (s. weiter unten) befreit werden. Das Filtrat enthält noch eine geringe Menge derselben Substanz, welche durch 2maliges Ausäthern leicht zu isoliren ist. Die Operation des Auskochens muss zum Schutz der Augen und Respirationsorgane unter einem gut functionirenden Digestorium ausgeführt werden.

Die aus der wässrigen Lösung gewonnenen Krystalle stellen das

o-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4<^{NO_2\ (1)}_{CH_2(CN)\ (2)}$ dar.

0.1469 g gaben 23 ccm Stickstoff bei 6.5° und 718 mm.

Ber. für $C_8H_6N_2O_2$		Gefunden
N	17.22	17.29 pCt.

Beim Kochen mit starker Salzsäure wird es zu *o*-Nitrophenylessigsäure verseift, welche sich in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 137.5° ausschied.

o-Nitrobenzylcyanid ist vor kurzem von Salkowski[1]) zuerst beschrieben; er erhielt es auf anderem Wege, nämlich durch Nitriren von Benzylcyanid neben der isomeren Meta- und Paraverbindung.

Seinen Angaben ist Folgendes hinzuzufügen: Die Substanz wird von den üblichen organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt daraus in schwach strohgelben, fast farblosen Prismen von starkem Lichtbrechungsvermögen und schönem Glasglanz; auch siedendes Wasser nimmt reichliche Mengen auf und scheidet den grössten Theil beim Erkalten in flachen, biegsamen Nadeln wieder ab. Den Schmelzpunkt beobachtete ich bei 82.5°; Salkowski giebt 84° an.

Die krystallographische Messung des *o*-Nitrobenzylcyanids hat Herr Dr. Öbbecke auf meine Bitte übernommen; er wird selbst an anderer Stelle darüber berichten.

o-Nitrobenzylcyanid zeigt eine sehr charakteristische und empfindliche Reaction: seine Lösung nimmt auf Zusatz der geringsten Menge freien Alkalis eine tief blauviolette Färbung an, welche beim Ansäuern momentan verschwindet; Ammoniak und kohlensaure Alkalien haben

[1]) Diese Berichte XVII, 505.

zwar die nämliche Wirkung, doch müssen sie in grösserer Menge zugesetzt werden. Der Farbstoff ist unbeständig; in dünner Schicht dem Licht ausgesetzt, verbleicht er nach wenigen Minuten. Versuche, den scharf erkennbaren Uebergang von Violett in Farblos als alkalimetrischen Indicator zu verwerthen, ergaben ein negatives Resultat, da derselbe mit zunehmender Verdünnung sehr an Deutlichkeit einbüsst.

Dass Nitrobenzylcyanid durch alkoholisches Kali roth gefärbt wird, haben Czumpelik [1]) und später Perkin [2]) beobachtet; diese Angaben beziehen sich aber auf durch Nitriren von Benzylcyanid erhaltene Substanz, über deren Reinheit nichts bemerkt ist. Reine Orthoverbindung hatte keiner der genannten Forscher unter Händen.

o-Dinitrocyandibenzyl, $C_6H_4<\begin{matrix}NO_2 & (1)\\ CH(CN) & (2)\end{matrix}$. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2 & (1)\\ NO_2 & (2)\end{matrix}$

Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende, dunkelbraune Oel B wird zur Beseitigung der letzten Reste beigemengten *o*-Nitrobenzylcyanids, dessen Hauptmenge von dem siedenden Wasser aufgenommen wurde, mit starker Salzsäure einige Zeit gekocht; dieselbe verseift das noch vorhandene Cyanid zu *o*-Nitrophenylessigsäure, die sich beim Erkalten in langen Nadeln ausscheidet, während das Hauptproduct unverändert bleibt. Man filtrirt, wäscht die gebildete Säure mit Ammoniak fort und krystallisirt den Rückstand wiederholt aus Benzol und schliesslich aus Alkohol um, wobei geringe Mengen eines in schwefelgelben Prismen krystallisirenden, sehr schwer löslichen Körpers C hinterbleiben, auf welchen ich später zurückkommen werde. Die genannten Lösungsmittel setzen beim Erkalten kurze, dicke, in ganz reinem Zustand schneeweisse Prismen ab, welche die Neigung haben, sich zu kugelförmigen, fest an der Gefässwand haftenden Aggregaten zusammenzulagern.

Die mit gepulvertem Bleichromat ausgeführte Analyse ergab als einfachste Formel $C_{15}H_{11}N_3O_4$.

0.1816 g gaben 0.4052 g Kohlensäure und 0.0676 g Wasser.
0.1145 g gaben 0.2567 g Kohlensäure und 0.0432 g Wasser.
0.365 g gaben 47.6 ccm Stickstoff bei 15° und 715 mm.

Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_4$		Gefunden			
C	60.6	60.85	61.14	—	pCt.
H	3.7	4.13	4.19	—	»
N	14.14	—	—	14.35	»

[1]) Diese Berichte III, 474.

[2]) Diese Berichte XVI, 341. Perkin erwähnt die nämliche von mir als Eigenthümlichkeit reinen *o*-Nitrobenzylcyanids angegebene Farbreaction als

Der Schmelzpunkt ist 110.5°; doch gelingt es nur durch häufig wiederholtes Umkrystallisiren, ihn auf diese Höhe, auf der er constant bleibt, zu bringen; die Anwesenheit geringer, analytisch nicht nachweisbarer Verunreinigungen drückt ihn um 4 — 5° herab.

Benzol, Eisessig und Alkohol lösen in der Hitze sehr viel mehr als in der Kälte; Aether auch kalt sehr leicht; die Ausscheidung ist selbst aus concentrirten Lösungen eine sehr langsame. Siedendes Wasser nimmt Spuren auf.

Auch die Krystalle des *o*-Dinitrocyandibenzyls sind von Hrn. Dr. Obbecke im hiesigen mineralogischen Institut untersucht worden; es wird später Näheres darüber mitgetheilt werden.

Die empirische Formel $C_{15}H_{11}N_3O_4$ deutet darauf hin, dass der Körper durch Vereinigung eines Moleküls *o*-Nitrobenzylcyanid mit einem Molekül noch unveränderten *o*-Nitrobenzylchlorids unter Austritt von Salzsäure gebildet ist:

$$\underset{\text{Chlorid}}{C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2Cl}} + \underset{\text{Cyanid}}{C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH_2(CN)}} = HCl + C_{15}H_{11}N_3O_4.$$

Gelänge es, die nämliche Verbindung aus den in der Gleichung bezeichneten Componenten aufzubauen, so war dadurch sowohl ihre Entstehung bei Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid als auch ihre Constitution aufgeklärt.

1 Molekül *o*-Nitrobenzylchlorid und 1 Molekül des entsprechenden Cyanids wurden in alkoholischer Lösung 4 — 5 Stunden unter Zusatz von Cyankalium gekocht und der durch Eingiessen in Wasser erzeugte, anfangs ölige, nach kurzer Zeit erstarrende Niederschlag in siedendem Alkohol gelöst, welcher etwas der schon erwähnten gelben Substanz C zurückliess; beim Abkühlen schieden sich die charakteristischen Drusen aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 110.5° schmolzen und sich in jeder Beziehung mit dem Körper $C_{15}H_{11}N_3O_4$ identisch zeigten; die Componenten, Chlorid und Cyanid, waren völlig verschwunden.

Man kann die Vereinigung aufser durch Cyankalium auch durch kohlensaures Kalium bewirken; der Körper wird dann aber nur zum geringeren Theil als solcher, zum grösseren in Form derjenigen Umwandlungsproducte ($C_{15}H_9N_3O_3$ und $C_{22}H_{14}N_4O_5$, von welchen später die Rede sein wird) erhalten, in welche er unter den Bedingungen des Versuches, beim Kochen der alkoholischen Lösung mit kohlensaurem Kalium bei Gegenwart von *o*-Nitrobenzylchlorid, übergeht.

Eigenschaft einer Substanz, welche er durch Combination von Nitrobenzylcyanid (welcher Stellung?) mit alkoholischem Kali und Diazobenzolchlorid erhielt.

Was den Mechanismus der Salzsäureabspaltung betrifft, so sind zwei Möglichkeiten zu berücksichtigen: entweder entnimmt das Chlor des *o*-Nitrobenzylchlorids den zur Salzsäurebildung nöthigen Wasserstoff der Seitenkette oder aber dem Benzolkern des Cyanides; mit anderen Worten, das Reactionsproduct ist entweder ein Dibenzylderivat

$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\CH(CN)\end{matrix}$$

oder ein Abkömmling des Diphenylmethans

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\NO_2\end{matrix}$$

$$C_6H_3<\begin{matrix}NO_2\\CH_2(CN)\end{matrix}$$

$$C_6H_4—NO_2$$

Die an sich nahe liegende Annahme der ersten Formel gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die häufiger gemachte Beobachtung, dass die sich vom Toluol durch Substitution innerhalb der Methylgruppe ableitenden Körper die Neigung haben, durch Zusammentritt zweier Moleküle ein Dibenzylderivat zu erzeugen. Es sei z. B. an die von Reimer[1]) mitgetheilte Thatsache erinnert, dass Phenylbromacetonitril $C_6H_5.CH.Br(CN)$, unter dem Einfluss des Cyankaliums Brom verliert, um in Dicyandibenzyl, $C_6H_5.CH(CN).CH(CN)C_6H_5$, überzugehen, ferner an die noch ältere Beobachtung Franchimont's[2]), welcher zwei Moleküle Phenylbromessigäther, $C_6H_5.CHBr.COOC_2H_5$, beim Erhitzen mit alkoholischem Cyankalium unter Bromabspaltung zu Dibenzyldicarbonsäureäther, $\begin{matrix}C_6H_5—CH(COOC_2H_5)\\C_6H_5—CH(COOC_2H_5)\end{matrix}$, vereinigen konnte. Auch die von Strakosch[3]) ausgeführte Synthese des Dinitrostilbens aus Nitrobenzylchlorid darf hier erwähnt werden.

o-Dinitrocyandibenzyl ist gegen Säuren sehr beständig; stundenlanges Kochen mit starker Salzsäure hat keine andere Wirkung, als dass es schmilzt, um beim Erkalten wieder strahlig krystallinisch zu erstarren. Wässerige Alkalien dagegen lösen es bei längerem Kochen selbst in verdünnter Lösung auf, indem eine auf Zusatz von Säuren in Flocken ausfallende Substanz erzeugt wird.

Bemerkenswerth ist die Wirkung der Alkalien auf die alkoholische Lösung des *o*-Dinitrocyandibenzyls: versetzt man eine solche mit wenigen Tropfen Natronlauge, so färbt sie sich erst gelb, dann

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1799.
[2]) Diese Berichte V, 1048.
[3]) Diese Berichte VI, 328.

braunroth und auf Zusatz von Wasser fällt nach 1—2stündigem Stehen in der Kälte nicht mehr wie am Anfang unveränderte Substanz; Mineralsäuren scheiden nun aus der mit dem 3—4fachen Volum Wasser verdünnten Flüssigkeit eine reichliche Menge voluminöser, gelber Flocken ab, welche durch mehrmaliges Lösen in Alkalien, Wiederausfällen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol entweder die Form schwefelgelber, atlasglänzender Blättchen oder — wenn hinreichend Zeit zur Ausscheidung vorhanden — diejenige stark glasglänzender, häufig kreuzweis durcheinandergewachsener, wohl ausgebildeter Prismen annehmen. Der Schmelzpunkt, bei 235—238° liegend, ist in Folge vorher eintretender Bräunung nicht scharf zu erkennen.

Geeigneter ist folgende Darstellungsmethode derselben Substanz: Man kocht die alkoholische Lösung des *o*-Dinitrocyandibenzyls unter Zusatz von kohlensaurem Kalium, bis eine Probe der tief braunroth gewordenen Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser klar bleibt, was nach 1—1.5stündigem Kochen der Fall ist; man giesst dann das Ganze in Wasser und verarbeitet es nach der oben gegebenen Vorschrift weiter. Auf diese Weise wurden aus 5 g *o*-Dinitrocyandibenzyl 3.3 g ganz reiner Substanz gewonnen. Die mit gepulvertem Bleichromat ausgeführte Analyse zeigte, dass beide Körper durch sehr einfache Beziehungen verknüpft sind; die neue Substanz, deren einfachste Formel $C_{15}H_9N_3O_3$ ist, ist durch Abspaltung der Elemente des Wassers aus dem *o*-Dinitrocyandibenzyl hervorgegangen.

I. 0.1406 g gaben 0.3339 Kohlensäure und 0.0449 Wasser.
II. 0.1447 g gaben 0.3435 Kohlensäure und 0.0473 Wasser.
III. 0.144 g gaben 20.2 ccm Stickstoff bei 698 mm und 8.5°.
IV. 0.1851 g gaben 25.6 ccm Stickstoff bei 701 mm und 8.5°.

Ber. für $C_{15}H_9N_3O_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	64.52	64.77	64.74	—	—	pCt.
H	3.23	3.54	3.63	—	—	»
N	15.06	—	—	15.41	15.35	»

Die bisherigen, unabgeschlossenen Untersuchungen scheinen anzudeuten, dass der Körper $C_{15}H_9N_3O_3$ ein Säureimid ist, welches seine gelbe Farbe der Anwesenheit einer Azoxygruppe verdankt; derselbe ist vielleicht durch intramoleculare Oxydation entstanden, indem die Nitrogruppen ihren Sauerstoff auf einen anderen Teil des Molecüls übertrugen, und selbst zu Azoxygruppen reducirt wurden [1]). Jedenfalls ist die Abspaltung der Elemente des Wassers aus dem *o*-Dinitro-

[1]) Vgl. Homolka, Diese Berichte XVII, 1903.

cyandibenzyl unter dem Einfluss alkoholischer Alkalien das Resultat einer sehr complexen Reaction.

Nebenproducte bei der Reaction zwischen *o*-Nitrobenzylchlorid und Cyankalium.

Die bisher beschriebenen Producte des in der Ueberschrift bezeichneten Processes, *o*-Nitrobenzylcyanid und *o*-Dinitrocyandibenzyl, treten in vorwiegender Menge auf und zwar von letzterem mehr als von ersterem. Ausser ihnen entstehen — freilich nur in minimaler Quantität — zwei andere, schwefelgelb gefärbte Substanzen, früher als A und C bezeichnet, welche, weil sie in reinem Zustand isolirt und analysirt wurden, kurz Erwähnung finden sollen, obwohl ihre Constitution in Folge der Schwerzugänglichkeit des Materials in Dunkel gehüllt bleiben musste.

Am Eingang wurde bemerkt, dass die mehrere Stunden mit Cyankalium gekochte alkoholische Lösung des *o*-Nitrobenzylchlorids in Wasser gegossen und von dem dabei abgeschiedenen, allmählich erstarrenden Oel filtrirt, beim Ansäuern eine gelbe Trübung A aussondert, welche sich langsam zu Flocken zusammenballt. Nähere Untersuchung ergab, dass dieselben identisch sind mit dem Körper $C_{15}H_9N_3O_3$, welcher aus alkoholischem *o*-Dinitrocyandibenzyl durch Alkalien erzeugt wird und mit diesem Identitätsnachweis ist auch ihre Entstehung bei Einwirkung von (stets Alkalicarbonat enthaltendem) Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid vollkommen erklärt, da ja bei dieser — wie oben gezeigt wurde — *o*-Dinitrocyandibenzyl als Hauptproduct auftritt.

Zum Schluss habe ich noch auf jenen gelben Körper C zurückzukommen, welcher bei der Reindarstellung des *o*-Dinitrocyandibenzyls vermöge seiner geringeren Löslichkeit in Alkohol und Benzol isolirt wurde. Auch die Entstehung dieser Substanz bei der Einwirkung von Cyankalium auf alkoholisches *o*-Nitrobenzylchlorid wird im Lichte der folgenden Synthese leicht verständlich; er bildet sich dabei aus *o*-Dinitrocyandibenzyl und noch unverändertem *o*-Nitrobenzylchlorid unter gleichzeitiger Abspaltung von Salzsäure und Wasser im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{<}{NO_2}{CH(CN)\,.\,CH_2}\begin{>}{NO_2}{} > C_6H_4 + C_6H_4\begin{<}{NO_2}{CH_2Cl} = HCl + H_2O + C_{22}H_{14}N_4O_5.$$

Denn es gelang, das nämliche Product in fast quantitativer Ausbeute aus diesen Componenten zu erzeugen. Dieselben wurden im Verhältniss gleicher Molecüle unter Zusatz von kohlensaurem Kalium in alkoholischer Lösung gekocht; nach kurzer Zeit scheiden sich an der

Kolbenwandung schwefelgelbe, glasglänzende, stark lichtbrechende Prismen ab, theilweis mit so schön ausgebildeten Flächen, dass sie direct der krystallographischen Messung zugänglich sind; aus 5 g der Dibenzylverbindung und 3 g Chlorid hatten sich 6.5 g abgeschieden, der geringe Rest bleibt in Alkohol gelöst. Man giesst, ohne zu filtriren, in Wasser, krystallisirt das Unlösliche 2—3 Mal aus Eisessig um und gewinnt so die nämlichen schwefelgelben Prismen[1]), welche früher als Nebenproduct C erwähnt worden sind.

Die mit gepulvertem Bleichromat ausgeführte Analyse führte zur Formel $C_{22}H_{14}N_4O_5$.

I. 0.1239 g gaben 0.2901 g Kohlensäure und 0.0428 g Wasser.
II. 0.1612 g gaben 0.3778 g Kohlensäure und 0.0560 g Wasser.
III. 0.1064 g gaben 12.7 ccm Stickstoff bei 6.5° und 725 mm.
IV. 0.1985 g gaben 24 ccm Stickstoff bei 8.1° und 717 mm.

Ber. für $C_{22}H_{14}N_4O_5$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	63.77	63.85	63.92	—	—	pCt.
H	3.38	3.83	3.85	—	—	»
N	13.53	—	—	13.8	13.76	»

Der Schmelzpunkt ist 190.5°; die Substanz löst sich schwierig in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisirt in glasglänzenden, dicken Prismen. In der Kälte verhält sie sich gegen Alkalien und Säuren indifferent, beim Kochen mit alkoholischem Natron entsteht eine gelbe, alkalilösliche Substanz.

Die Formel dieses Körpers $C_{22}H_{14}N_4O_5$ sowohl, in dem wahrscheinlich auch das Product einer intramolecularen Oxydation vorliegt, als auch die des anderen ebenfalls als Nebenproduct bei Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid isolirten Körpers $C_{15}H_9N_3O_3$ sind natürlich nur mit Vorbehalt zu geben, da ihre einzige Grundlage die analytischen Zahlen sind, zu welchen noch die Bestätigung durch anderweitige Reactionen hinzutreten musste.

Auch die krystallographische Untersuchung dieser beiden Körper, welche leicht in messbaren, flächenreichen Krystallen zu erhalten sind, hat Hr. Dr. Öbbecke in Angriff genommen.

---

[1]) Dieselbe Substanz wurde natürlich auch bei Digestion alkoholischer Lösungen von *o*-Nitrobenzylchlorid und *o*-Nitrobenzylcyanid mit kohlensaurem Kalium erhalten, da hierbei intermediär (s. oben) *o*-Dinitrocyandibenzyl auftritt.

563. A. Lipp: Ueber Para- und Orthonitrophenyloxyacrylsäure.

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

Bei der Behandlung von Phenylchlormilchsäure oder der entsprechenden Bromverbindung mit alkoholischem Kali wird, wie Glaser[1]) zeigte, Halogenwasserstoff abgespalten, und es entsteht eine neue Säure von der empirischen Zusammensetzung $C_9H_8O_3$, die er Phenyloxyacrylsäure nannte. Ueber ihre Constitution sprach er sich nicht entschieden aus, erst Erlenmeyer[2]) betrachtete sie mit Bestimmtheit als eine Phenyloxypropionsäure, die sich durch folgende Formel ausdrücken lässt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH \\ COOH.CH \end{matrix}\Big\rangle O$$

Sie ist danach ganz analog zusammengesetzt, wie die von Melikoff[3]) dargestellte Glycidsäure der Fettreihe, und erstere wurde daher auch als Phenylglycidsäure bezeichnet. Später erhielt dann Plöchl[4]) durch Condensation von Hippursäure mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid eine Benzoylimidozimmtsäure, die durch Erhitzen mit Säuren oder Alkalien eine Säure von der gleichen empirischen Zusammensetzung wie die Phenyloxyacrylsäure lieferte, die aber ganz andere Eigenschaften besitzt. Plöchl folgert aus seinen Versuchen, dass diese Säure die wahre Phenylglycidsäure sei, während in der Phenyloxyacrylsäure Glaser's β-Hydroxyzimmtsäure vorliege. Auffallend ist es, dass nach dieser Ansicht die Halogenmilchsäuren der Fettreihe sich ganz anders verhalten, wie die entsprechenden phenylirten Verbindungen; α- und β-Chlormilchsäure geben nämlich bei der Behandlung mit alkoholischem Kali, wie aus den Mittheilungen von Melikoff und von Erlenmeyer[5]) hervorgeht, ein und dieselbe Glycidsäure, wie nachstehende Formeln verdeutlichen:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CHCl \\ COOH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2Cl \\ CHOH-HCl \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ CH \\ COOH. \end{matrix}\Big\rangle O$$

Es tritt also hiebei in beiden Fällen das Chlor mit dem Wasserstoffatom des Hydroxyls aus; bei der Bildung der β-Hydroxyzimmtsäure aus Phenylchlormilchsäure hingegen muss das Chloratom mit

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 147, 98.
[2]) Diese Berichte XIII, 305.
[3]) Diese Berichte XIII, 271; vergl. auch Ann. Chem. Pharm. 234, 197.
[4]) Diese Berichte XVI, 2815.
[5]) Diese Berichte XIII, 457.

dem Wasserstoffatom, welches am benachbarten Kohlenstoffatom sitzt, austreten

$$\begin{array}{lcl} \dot{C}_6H_5 & & \dot{C}_6H_5 \\ \dot{C}HOH & - HCl = & \dot{C}OH \\ \dot{C}HCl & & \ddot{C}H \\ \dot{C}OOH & & \dot{C}OOH. \end{array}$$

Ohnedies mit dem Studium des Verhaltens der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure zu Schwefelsäure beschäftigt, schien mir diese Säure, von welcher man erwarten konnte, dass sie analog wie die nicht nitrirte Verbindung constituirt sei, da sie in gleicher Weise aus der *p*-Nitrophenylchlormilchsäure erhalten wird, wie die Phenyloxyacrylsäure aus der Phenylchlormilchsäure, ganz besonders geeignet zu Versuchen, welche für ihre Constitution entscheidend sind. Während nämlich die Phenyloxyacrylsäure äusserst unbeständig ist und einer genaueren Untersuchung viele Schwierigkeiten bereitet, zeichnet sich die nitrirte Säure durch Beständigkeit aus.

Die *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure wurde zuerst von Erlenmeyer [1]) als Nebenproduct bei der Darstellung der *p*-Nitrophenyl-*α*-chlormilchsäure aus zimmtsaurem Natron und unterchloriger Säure erhalten. Das Kalium- oder Natriumsalz derselben Säure entsteht, wenn man *p*-Nitrophenyl-*α*-chlormilchsäure mit alkoholischem Kali behandelt oder mit der aequivalenten Menge von kohlensaurem Natron in wässriger Lösung erwärmt. Durch Versetzen mit Schwefelsäure wird dann die Nitrophenyloxyacrylsäure abgeschieden. In besonders schönem Zustand erhält man sie, wenn die *p*-Nitrophenyl-*α*-chlormilchsäure, in Alkohol gelöst, allmählich mit so viel alkoholischem Kali versetzt wird, als es nachstehende Gleichung verlangt:

$$C_9H_8ClNO_5 + 2KOH = C_9H_6KNO_5 + KCl + 2H_2O.$$

Die gemischten Flüssigkeiten lässt man dann zur Vollendung der Reaction etwa 1 Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und giesst sie hierauf in das 6—8fache Volumen Wasser. Wird die klare, schwach röthlich gefärbte Lösung mit Schwefelsäure übersättigt, so sieht man prächtig atlasglänzende, farblose Blättchen sich abscheiden, die der Analyse zufolge Nitrophenyloxyacrylsäure sind. Sie kann unverändert aufbewahrt werden und zersetzt sich selbst bei längerem Kochen mit Wasser nicht merklich. In Wasser, selbst in kochendem, ist sie schwer löslich; aus der heiss gesättigten Lösung krystallisirt sie in farblosen Blättchen. Während sie in kaltem Alkohol gleichfalls schwer löslich ist, wird sie von heissem leicht aufgenommen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1868 (b).

Beim Erhitzen zeigt die *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure keinen glatten Schmelzpunkt, bei 186—188° schmilzt sie unter vollständiger Zersetzung. Von ihren Salzen wurde das krystallisirte Baryum- und Silbersalz genauer untersucht.

Interessant ist ihr Verhalten beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Wird sie nämlich mit einem Gemisch von 1 Theil Schwefelsäure und 3 Theilen Wasser gekocht, so löst sie sich allmählich unter Zurücklassung einer geringen Menge eines rothen Harzes auf, und in der Lösung ist jetzt Paranitrophenylglycerinsäure. Aus Wasser krystallisirt diese in kleinen, verwachsenen Blättchen mit einem Stich ins Honiggelbe. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, während, wenn einmal ausgeschieden, sie sich in kaltem Wasser nur langsam und in nicht beträchtlicher Menge auflöst. Von Alkohol wird die *p*-Nitrophenylglycerinsäure sowohl in der Kälte wie in der Wärme leicht aufgenommen, von Aether hingegen nur schwer. Bei 167—168° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit. Merkwürdigerweise ist dies fast dieselbe Temperatur, bei welcher die *p*-Nitrophenyl-*α*-chlormilchsäure schmilzt. Ausser Nitrophenylglycerinsäure bildet sich beim Kochen der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure mit Schwefelsäure in geringer Menge auch *p*-Nitrophenylaethylaldehyd, da der Geruch des letzteren deutlich auftritt. Dieser Aldehyd wird aber von der Schwefelsäure sogleich weiter in eine roth gefärbte, harzige Substanz verwandelt. Darnach verhält sich die *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure zu verdünnter kochender Schwefelsäure wie die nicht nitrirte Säure, nur tritt bei ersterer die Glycerinsäurebildung in den Vordergrund.[1])

Für die Constitution der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure sind von vornherein zwei Fälle denkbar; entweder entspricht sie der Glycidsäure der Fettreihe oder sie ist eine *β*-Hydroxysäure.

Kommt ihr erstere Constitution zu, zo ist zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Salzsäure analog wie aus der Glycidsäure[2]) eine neue gechlorte Milchsäure, nämlich *p*-Nitrophenyl-*β*-Chlormilchsäure entstehe, wie es folgende Gleichung andeutet:

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ CH \\ CH \\ COOH \end{array} \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} \begin{array}{l} O \\ \end{array} + HCl = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ CHCl \\ CHOH \\ COOH. \end{array}$$

Ist sie hingegen *p*-Nitro-*β*-hydroxyzimmtsäure, so muss bei der Behandlung mit Chlorwasserstoff entweder die Nitrophenyl-*α*-chlor-

---

[1]) Vergl. Erlenmeyer und Lipp, Ann. Chem. Pharm. 219, 179.
[2]) Diese Ber. XIII, 271.

milchsäure, aus der die Nitrophenyloxyacrylsäure erhalten wurde, sich bilden oder Nitrochlorzimmtsäure, wie es nachstehend versinnlicht ist:

I.

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}OH \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}HOH \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}OH \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{array} + HCl = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}Cl \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{array}$$

In der That entsteht aus der *p*-Nitrophenyloxyacrylsäure bei der Einwirkung rauchender Salzsäure, wie Erlenmeyer[1]) schon andeutete, Nitrophenyl-β-chlormilchsäure, die isomer ist mit der entsprechenden gechlorten α-Säure. Wird die nitrirte Phenoxacrylsäure mit dem 5fachen Gewicht rauchender Salzsäure übergossen, so tritt nach einigem Stehen schwaches Erwärmen ein, und in kurzer Zeit ist sie in *p*-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure verwandelt. In ihrem Aussehen und Verhalten zu Lösungsmitteln unterscheidet sie sich kaum von der entsprechenden α-Chlormilchsäure. Sie stellt kleine, glänzende, farblose Kryställchen dar, welche in kaltem Wasser schwer, ziemlich leicht hingegen in kochendem löslich sind. Bei längerem Kochen mit Wasser wird sie zersetzt. Von Alkohol wird sie leicht, von Aether aber nur schwer aufgenommen.

Selbst ihr Schmelzpunkt, der allerdings kein glatter ist, da bei dieser Temperatur Zersetzung eintritt, fällt beinahe zusammen mit dem der *p*-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure, er liegt bei 167—168°.

So wenig verschieden Nitrophenyl-α- und β-chlormilchsäure in ihren physikalischen Eigenschaften sind, so ganz anders verhalten sie sich in chemischer Beziehung zu Wasser, Salzsäure und kohlensaurem Natron bei höherer Temperatur, sowie beim Erwärmen ihrer Baryumsalze in wässriger Lösung.

Wie schon erwähnt, zersetzt sich die Nitrophenyl-β-chlormilchsäure beim längeren Kochen mit Wasser; wird sie damit 2 Stunden auf 150° erhitzt, so zerfällt sie vollständig in Salzsäure, Kohlensäure und ein rothes Harz.

Die entsprechende α-chlormilchsäure zersetzt sich unter den gleichen Bedingungen nicht oder nur spurenweise. Dieselben Producte, wie beim Erhitzen mit Wasser, liefert die *p*-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure, wenn sie mit Salzsäure (1.10 spec. Gewicht) 2 Stunden auf 150° erhitzt wird, während die Nitrophenyl-α-chlormilchsäure hierbei oder rascher, wenn sie bis auf 180° mit Salzsäure erhitzt wird, ohne Abspaltung von Kohlensäure in eine neue Säure übergeht, die in zolllangen, stark glänzenden Prismen krystallisirt. In kaltem Wasser so gut wie unlöslich, wird sie von kochendem etwas aufgenommen.

[1]) Diese Berichte XIV, 1868.

Von heissem Alkohol wird sie ziemlich leicht gelöst, beim Erkalten scheidet sie sich grösstentheils in warzenförmig verwachsenen Prismen aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 224°. Nach der Analyse ist sie Nitrochlorzimmtsäure, und zwar entspricht sie der von C. Müller[1]) dargestellten *p*-Nitrobromzimmtsäure, welche bei 205° schmilzt. Nach ihrem hohen Schmelzpunkt ist sie wohl *p*-Nitro-α-chlorzimmtsäure, die aus Nitrophenyl-α-chlormilchsäure einfach durch Wasserabspaltung entstanden ist.

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}HCl \\ \dot{C}OOH \end{array} \quad -H_2O = \quad \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}H \\ \ddot{C}Cl \\ \dot{C}OOH \end{array}$$

Wird *p*-nitrophenyl- α-chlormilchsaures Baryum in wässriger Lösung auch längere Zeit gekocht, so findet keine wesentliche Zersetzung statt; erhitzt man dagegen die entsprechende Lösung des p-nitrophenyl-β-chlormilchsauren Salzes, so beginnt schon unterhalb des Siedepunktes eine lebhafte Kohlensäureentwicklung, die nach kurzer Zeit beendigt ist. Lässt man hierauf etwas erkalten und filtrirt von der entsandenen schwachen Trübung ab, so scheiden sich beim völligen Erkalten weisse, büschelförmig verwachsene Nadeln von *p*-Nitrophenylaethylaldehyd aus. Das Baryumsalz sersetzt sich nach folgender Gleichung[2]):

$$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}HCl \\ \dot{C}HOH \\ \dot{C}OOba \end{array} \quad = \quad \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}H_2 \\ \dot{C}HO \end{array} \quad +CO_2 + baCl$$

Diese Reaction entspricht genau dem Verhalten der Phenyl-β-chlormilchsäure zu einer Lösung von kohlensaurem Natron, wobei Kohlensäure, Chlornatrium und Phenyläthylaldehyd entsteht[3]). Der *p*-Nitrophenyläthylaldehyd schmilzt bei 85—86° und ist in kaltem Wasser schwer, dagegen leicht in heissem löslich. Sehr leicht löst er sich in Alkohol und Aether. Er bildet eine äusserst leicht veränderliche Substanz, schon durch längeres Kochen mit Wasser wird er zersetzt. Noch leichter beim Erwärmen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wobei er in ein rothgelb gefärbtes Harz übergeht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 122.

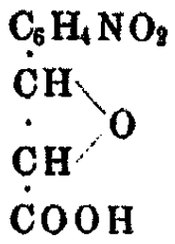
[2]) $ba = \frac{Ba}{2}$

[3]) Vergl. Leschhorn, Inaugural-Dissertation. Würzburg 1884. S. 23.

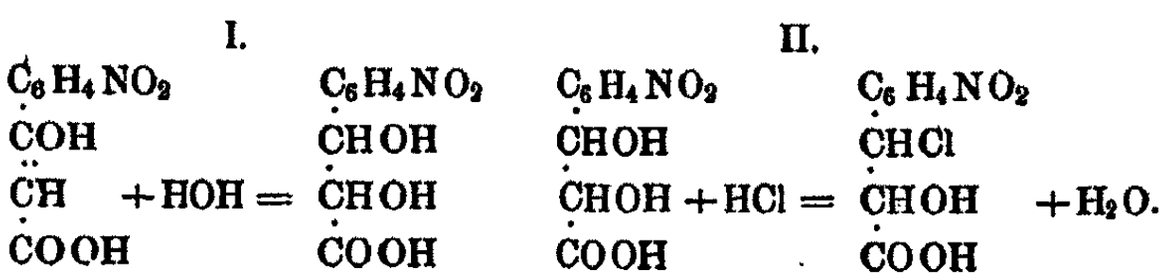
Wie schon erwähnt, geht die *p*-Nitrophenyl-*α*-chlormilchsäure beim Erwärmen mit der äquivalenten Menge kohlensauren Natrons glatt in nitrirte Phenyloxyacrylsäure über; letztere entsteht nicht, wenn man Nitrophenyl-*β*-chlormilchsäure in gleicher Weise behandelt.

Hierbei findet dieselbe Reaction statt, wie beim Kochen des Barytsalzes. Der entstandene Aldehyd wird aber sogleich von dem kohlensauren Natron zersetzt, und es entsteht als einziges Reactionsproduct eine in der Wärme flüssige, beim Erkalten harzartig erstarrende Verbindung. Während also die *p*-Nitrophenyl-*β*-chlormilchsäure beim Erwärmen mit kohlensaurem Natron keine Nitrophenyloxyacrylsäure gibt, geht sie quantitativ in diese über, wenn sie mit alkoholischem Kali behandelt wird. Die so erhaltene Nitrophenyloxyacrylsäure stimmt in allen ihren Eigenschaften, sowie in ihren Salzen überein mit der aus der *p*-Nitrophenyl-*α*-chlormilchsäure dargestellten.

Da nun aus *p*-Nitrophenyl-*α*- und *β*-chlormilchsäure ein und dieselbe Nitrophenyloxyacrylsäure entsteht und da ferner die aus der *α*-gechlorten Milchsäure erhaltene Nitrophenyloxyacrylsäure in die *β*-gechlorte Nitrophenylmilchsäure überführbar ist, so kann ihr nur nachstehende Constitution zukommen:



Sie ist demnach analog zusammengesetzt wie die Glycidsäure der Fettreihe und kann als *p*-Nitrophenylglycidsäure bezeichnet werden. Es verhalten sich also auch die gechlorten *p*-Nitrophenylmilchsäuren zu alkoholischem Kali wie die gechlorten Milchsäuren der Fettreihe. Zwar könnte noch der Einwurf erhoben werden, dass die oben erwähnte *p*-Nitrophenyl-*β*-chlormilchsäure auch aus der nitrirten *β*-Hydroxyzimmtsäure sich bilden könne, indem nämlich diese zunächst unter dem Einfluss von Salzsäure in die *p*-Nitrophenylglycerinsäure übergeht und diese dann in die oben beschriebene Nitrophenyl-*β*-chlormilchsäure verwandelt wird, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen:



Dieser Einwand ist aber bedeutungslos, da *p*-Nitrophenylglycerinsäure in gleicher Weise wie Nitrophenylglycidsäure mit Chlorwasserstoff

behandelt keine gechlorte Säure giebt, ja selbst bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° unverändert bleibt.

Die *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure, welche zuerst Baeyer[1]) darstellte, verhält sich zu Chlorwasserstoff ganz entsprechend wie die Paraverbindung. Man erhält sie nicht nur beim Behandeln von *o*-Nitrophenylchlormilchsäure mit alkoholischem Kali, sondern auch wenn letztere mit der äquivalenten Menge von Natriumcarbonat in wässriger Lösung erhitzt wird. Morgan[2]) bekam bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf eine ätherische Lösung von *o*-Nitrophenylchlormilchsäure das schwer lösliche Ammoniaksalz einer Säure, die er für *o*-Nitrophenylglycerinsäure hält, obgleich ihr Schmelzpunkt (94°) niedriger liegt als jener der Phenylglycerinsäure (143—144°). Die so erhaltene Säure ist nicht anderes als *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure mit einem Molekül Krystallwasser, die natürlich dieselbe Zusammensetzung hat wie *o*-Nitrophenylglycerinsäure:

$(C_9H_7NO_5 + H_2O)$	$C_9H_9NO_6$
Nitrophenyloxyacrylsäure.	Nitrophenylglycerinsäure.

Beim Stehen über Schwefelsäure verliert sie das Krystallwasser und geht in die bei 108° schmelzende wasserfreie Säure über, aus welcher durch Umkrystallisiren aus Wasser wieder die bei 94° schmelzende Säure erhalten wird.

Die Vereinigung von Chlorwasserstoff und *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure findet noch energischer wie bei der entsprechenden Paraverbindung statt. Die dadurch entstandene *o*-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure unterscheidet sich schon durch ihre physikalischen Eigenschaften sehr wesentlich von der *o*-Nitrophenyl-α-chlormilchsäure, aus welcher die *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure erhalten wurde. Während nämlich die α-gechlorte Säure aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther in schönen, tafelförmigen Krystallen sich ausscheidet, krystallisirt die β-gechlorte aus einem solchen Gemisch in büschelförmig verwachsenen Nadeln. Erstere schmilzt bei 121—122°, letztere bei 125—126°, wobei auch theilweise Zersetzung eintritt. Die *o*-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure wird schon bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt, wobei ein Geruch auftritt, der sehr an Phenyläthylaldehyd erinnert und jedenfalls vom entstandenen *o*-Nitrophenyläthylaldehyd herrührt.

Aus der *o*-Nitrophenyl-β-chlormilchsäure erhält man mit alkoholischem Kali wieder dieselbe *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure, wie aus der entsprechenden α-gechlorten Säure.

Wie zu Chlorwasserstoff so verhält sich die *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure ohne Zweifel auch zu Bromwasserstoff. Dieses Verhalten

---

[1]) Diese Berichte XIII, 2262.
[2]) Diese Berichte XVII, 219.

wurde schon von Morgan studirt. Er erhielt dabei eine Nitrophenyl-brommilchsäure, welche er für identisch hielt mit der *o*-Nitrophenyl-*α*-brommilchsäure, aus der er die nitrirte Phenyloxyacrylsäure darstellte, obgleich die Schmelzpunkte beider Verbindungen um 10—12° verschieden sind. Nach den obigen Mittheilungen entsteht aber hiebei jedenfalls *o*-Nitrophenyl-*β*-brommilchsäure, die mit der *α*-gebromten isomer ist, wie es nachstehende Formeln veranschaulichen:

I.	II.
$C_6H_4NO_2$	$C_6H_4NO_2$
CHBr	CHOH
CHOH	CHBr
COOH	COOH
o-Nitrophenyl-*β*-	*o*-Nitrophenyl-*α*-Brommilchs.

Hiernach ist auch die Verschiedenheit in den Schmelzpunkten leicht verständlich.

Nach diesem Verhalten muss die *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure ebenso constituirt sein wie die entsprechende Paraverbindung. Beide sind keine nitrirten *β*-Hydroxyzimmtsäuren, sondern wahre Glycidsäuren, welche der Glycidsäure der Fettreihe und ihren Homologen entsprechen. Kommt der Glaser'schen Phenyloxyacrylsäure wirklich die für sie von Pöchl aufgestellte Constitution zu, so verhalten sich die nitrirten Phenylchlormilchsäuren wesentlich anders zu alkoholischem Kali als die nicht nitrirte Säure. Ausführlichere Mittheilungen werden seinerseit in Liebig's Annalen folgen.

München, den 26. September 1886.

---

564. T. Sandmeyer: Ueber die Einwirkung von Imidokohlensäureester auf aromatische Orthoverbindungen.

(Eingegangen am 1. Octbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie leicht sich die Imidgruppe des Imidokohlensäureesters durch substituirte Ammoniakreste ersetzen lässt, habe ich schon in meiner Mittheilung[1]) über denselben an zwei Beispielen gezeigt; doch waren die erhaltenen Körper nicht einheitlich und wegen ihrer Zersetzlichkeit weiterer Reinigung unzugänglich. Der immer zu gross gefundene Stickstoffgehalt liess vermuthen, dass noch zum Theil eine

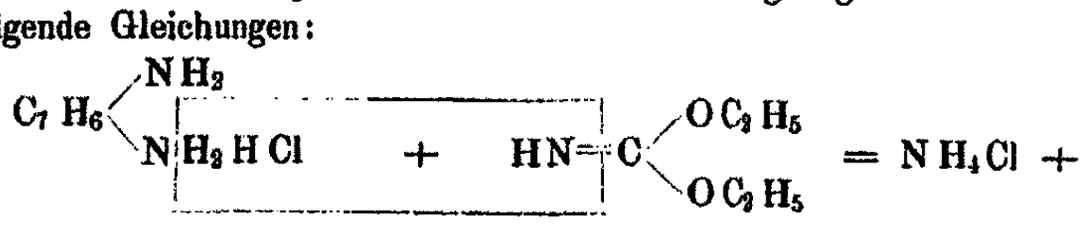
[1]) Diese Berichte XIX, 866.

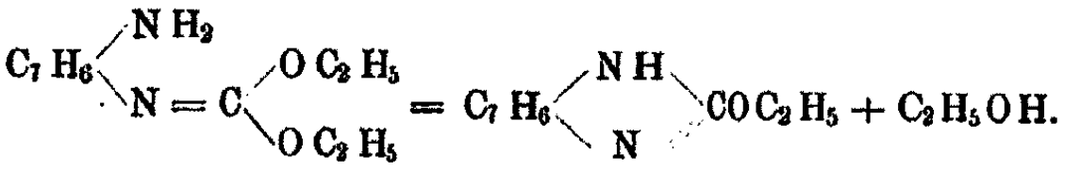
Aethoxylgruppe mit dem Amin unter Amidinbildung in Reaction getreten war.

Nach dieser Annahme war bei Verwendung eines *o*-Diamins an Stelle eines Monamins unter Ringschliessung die Entstehung einer äthoxylirten Anhydroverbindung zu erwarten. Der Versuch entsprach vollkommen dieser Voraussetzung. Er wurde zuerst mit dem leicht zugänglichen *o*-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) ausgeführt.

Aethoxymethenyltoluylendiamin.

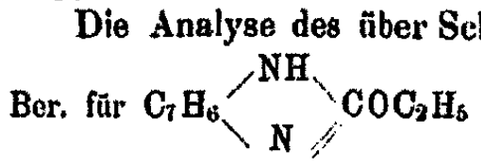
1.3 g *o*-Toluylendiamin (1 Molek.) und 2 g seines Hydrochlorides (1 Molek.) wurden in 20 g Wasser gelöst, dazu 2.5 g Imidokohlensäureester (2 Molek.) gesetzt und gut gemischt. Unter Erwärmung schied sich fast sofort ein dunkelgefärbtes Oel ab, das nach kurzer Zeit zu einem Brei von kleinen Krystallen erstarrte, welche abfiltrirt und in warmer verdünnter Natronlauge gelöst wurden. Die erkaltete Lösung wurde bis zur beginnenden Fällung mit Kohlendioxyd gesättigt, sodann filtrirt und durch weiteres Einleiten von Kohlensäure die Base ausgefällt, welche noch einige Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Ihre quantitativ verlaufende Bildung ergiebt sich durch folgende Gleichungen:





Sie krystallisirt in kurzen, schwach gelblichen Nädelchen, welche bei 163° schmelzen und die, in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in heissem Wasser sich nur schwer lösen, ziemlich leicht dagegen in Alkohol, etwas schwieriger in Aether. In der wässerigen Lösung erzeugt Quecksilberchlorid einen voluminösen, weissen Niederschlag. Mit Säuren bildet sie in Wasser sehr leicht lösliche Salze, aber auch in Natron- oder Kalilauge löst sie sich bei schwachem Erwärmen leicht auf und wird durch Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt. Dieses letztere Verhalten, das denn auch zur Reinigung benutzt wurde, ist bemerkenswerth, weil es zeigt, wie schon eine benachbarte Aethoxylgruppe dem Imidwasserstoff sauren Charakter verleihen kann.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab:



	Ber.	Gefunden
C	68.14	68.02 pCt.
H	6.83	6.87 »
N	15.95	16.35 »

Bezüglich der Stellung der Methylgruppe zum Stickstoffatom lässt sich vermuthen, dass sie gleich der im Aethenyltoluylendiamin ist, in welch letzterem kürzlich St. Niementowski[1]) die Parastellung als wahrscheinlich nachgewiesen hat. Es wäre auch möglich, dass die entsprechende isomere Verbindung nicht existirt[2]).

Oxymethenyltoluylendiamin.

Erhitzt man die vorhergehende Verbindung im geschlossenen Rohr mit concentrirter Salzsäure während circa drei Stunden auf 140°, so wird die Aethylgruppe als Chloräthyl abgespalten, das beim Oeffnen der Röhre entweicht, während die beim Einfüllen klare, salzsaure Lösung nunmehr mit kleinen Krystallnadeln erfüllt ist. Die Röhre wurde mit Wasser ausgespült, die Krystalle abfiltrirt und aus siedendem, wässerigem Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse derselben ergab:

Ber. für $C_7H_6\begin{smallmatrix}NH\\ \diagup\ \diagdown\\ N\ \ =\end{smallmatrix}COH$		Gefunden
O	64.82	65.10 pCt.
H	5.42	5.50 »

Der erhaltene Körper krystallisirt in sehr kleinen Nädelchen, die bei 290° schmelzen, löst sich schwer in kochendem Wasser, leicht in heissem Alkohol, doch kaum in Aether. Seine wässerige Lösung gibt mit Mercurichlorid keine Fällung. In concencirter Salzsäure löst er sich leicht und krystallisirt daraus als Chlorhydrat in kurzen Prismen, die aber auf Wasserzusatz unter Abgabe der Salzsäure weiss werden und zerfallen.

Die Natriumverbindung löst sich leicht in Wasser, schwer dagegen in starker Natronlauge.

Was die Constitution dieses Körpers anbelangt, so würde, wenn man keine Umlagerung annimmt, die Spaltung im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$C_7H_6\begin{smallmatrix}NH\\ \diagup\ \diagdown\\ N\ \ =\end{smallmatrix}COC_2H_5 + HCl = C_7H_6\begin{smallmatrix}NH\\ \diagup\ \diagdown\\ N\ \ =\end{smallmatrix}COH + C_2H_5Cl$$

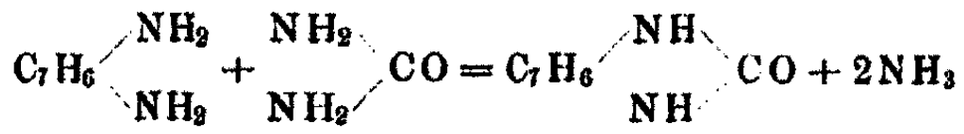
und derselbe also eine Hydroxylgruppe enthalten, andernfalls wäre er ein Toluylenharnstoff. Zu Gunsten letzterer Auffassung spricht nun allerdings wieder folgende Darstellung. Schmilzt man moleculare Mengen von *o*-Toluylendiamin und Harnstoff vorsichtig zusammen, so tritt lebhafte Ammoniakentwickelung ein und nach kurzer Zeit erstarrt die Schmelze plötzlich. Dieselbe löst sich nun in ver-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 723.

[2]) Vergleiche Kaiser und Laar, diese Berichte XVIII, 2949 u. XIX, 734.

dünnter Natronlauge und nach Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren zeigte der erhaltene Körper vollständige Identität mit dem oben beschriebenen. Diese Bildung lässt sich ohne Umlagerung nicht anders formuliren als so:



es wäre denn, dass man die seinerzeit von Griess[1]) für den Harnstoff vorgeschlagene Constitution als Hydroxycarbimidamid $\begin{matrix} NH_2 \\ NH \end{matrix}\!\!>\!C\text{-}OH$ annähme.

Es zeigt sich hier und in den folgenden Beispielen wieder die so häufige, von Laar als Tautomerie[2]) bezeichnete Erscheinung, dass Körper mit Atomgruppen wie —N=COH— oder —NH—CO— nur in einer Form existiren. Laar sucht dies durch einen fortwährenden Wechsel des Wasserstoffatoms zu erklären, doch kann man auch annehmen, dass dem Wasserstoffatom eben in Folge seiner leichten Beweglichkeit nur eine Gleichgewichtslage zukommt. Ob diese nun ihren Ausdruck in der Formel —NH—CO— oder —N=COH— findet, lässt sich auch hier nicht bestimmt entscheiden. Die letztere ziehe ich für diese und die folgenden Verbindungen vor, weil alle die gleiche Bildungsweise zeigen, die eine aber, das Oxymethenylamidophenol zur Spaltung seines normalen Aethers einer nur geringen Erwärmung bedarf, ferner bei Annahme der erstern Formel seine Analogie mit dem Thiocarbamidophenol von Kalckhoff[3]), dem Oxyphenylsenföl von Hoffmann[4]), u. s. w. verloren ginge.

Aethoxymethenylphenylendiamin.

Zur Beschaffung des nöthigen *o*-Phenylendiamins ging ich von dem aus Parabromacetanilid leicht in grösserer Menge darstellbaren *o*-Amidoparabromanilin ($NH_2 : NH_2 : Br = 1 : 2 : 4$) aus, das durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung leicht entbromt wird. Es ist das eine Methode, die ich früher schon zur Entbromung von Bromamidobenzoësäuren anwandte[5]) und die später von Messinger mit gutem Erfolg zur Entjodung von Jodthioxen[6]) benutzt wurde.

---

[1]) Diese Berichte XV, 452.
[2]) Diese Berichte XIX, 733.
[3]) Diese Berichte XVI, 1825.
[4]) Diese Berichte XII, 1128 und XIII, 10.
[5]) Diese Berichte XVIII, 1496.
[6]) Diese Berichte XVIII, 1636.

Eine Mischung von 30 g salzsaurem Bromphenylendiamin, 40 g Natron, 30 g Zinkstaub und 200 g Wasser wurde etwa zehn Minuten lang gekocht und nach dem Erkalten mit alkoholhaltigem Aether wiederholt ausgeschüttelt. Der Aether der vereinigten Auszüge wurde abdestillirt und das restirende Phenylendiamin aus Wasser einmal umkrystallisirt. Auch lässt sich direct das Reductionsgemisch von Orthonitroparabromanilin mit überschüssiger Natronlauge und Zinkstaub versetzen und kochen, nur erhält man dann grössere Flüssigkeitsmengen zum Ausschütteln.

2 g *o*-Phenylendiamin und 3 g seines Chlorhydrates wurden in 40 g Wasser gelöst und dazu unter Umrühren 5 g Imidokohlensäureester gesetzt. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden in schon beschriebener Weise gereinigt.

Aethoxymethenylphenylendiamin krystallisirt in schwach röthlichen, silberglänzenden Blättern, schmilzt bei 160° und verhält sich im Uebrigen wie sein Homologes, giebt ebenso mit Mercurichlorid eine dichte, weisse Fällung, mit Säuren leicht lösliche Salze etc. Beim Eindampfen seiner Lösung in überschüssiger Natronlauge scheidet sich die Natriumverbindung in öligen Tropfen ab, die krystallinisch erstarren.

Die Analyse der Base ergab:

Ber. für $C_6H_4\langle NH \atop N\rangle COC_2H_5$		Gefunden
C	66.62	66.61 pCt.
H	6.00	6.12 »
N	17.32	17.43 »

Mit concentrirter Salzsäure im Rohr erhitzt, spaltet sie sich in Chloräthyl und

Oxymethenylphenylendiamin,

das aus heissem Wasser in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt, betreffend Löslichkeit sich wie sein Homologes verhält und jedenfalls identisch ist mit dem von Rudolph [1]) aus Orthonitrophenylurethan dargestellten *o*-Phenylenharnstoff, da es den gleichen Schmelzpunkt, nämlich 305° zeigt. Seine Analyse lieferte folgende Werthe:

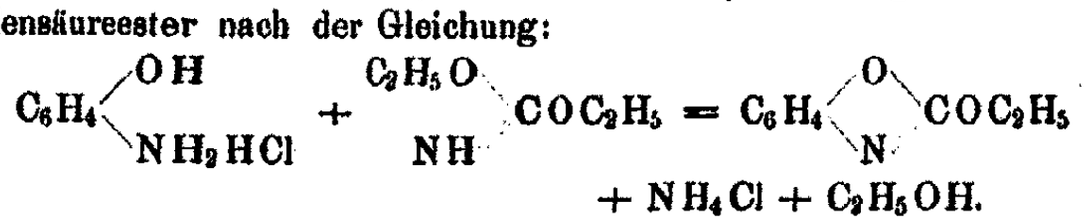
Ber. für $C_6H_4\langle NH \atop N\rangle COH$		Gefunden
C	62.63	62.46 pCt.
H	4.48	4.64 »

[1]) Diese Berichte XII, 1296.

Da Rudolph weiter keine Angaben macht, will ich bemerken, dass mein Körper sich leicht in schwach erwärmter concentrirter Salzsäure löst und daraus als Chlorhydrat in langen, feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt, die auf Wasserzusatz in Base und Säure zerfallen. In verdünnter Natronlauge löst er sich sehr leicht und scheidet sich die Natriumverbindung beim Concentriren der Lösung aus. Er lässt sich auch aus dem Diamin und Harnstoff darstellen.

Aethoxymethenylamidophenol.

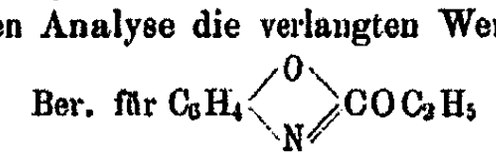
Nicht nur mit Diaminen, auch mit Amidophenol reagirt Imidokohlensäureester nach der Gleichung:



$$C_6H_4(OH)(NH_2HCl) + (C_2H_5O)(NH)COC_2H_5 = C_6H_4(O)(N)COC_2H_5 + NH_4Cl + C_2H_5OH.$$

6 g salzsaures *o*-Amidophenol wurden allmälig in 5 g Imidoester eingetragen. Unter beträchtlicher Erhitzung bildete sich ein dickflüssiges braunes Gemisch von Salmiak und einem Oel, welch letzteres mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge zum Destillat, wurde noch einmal mit Wasserdampf destillirt, das mit Wasser übergegangene und darin untersinkende Oel in Aether aufgenommen, getrocknet und fractionirt.

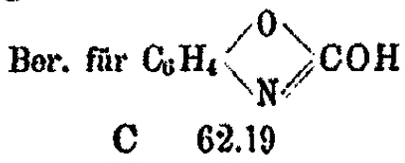
Die Hauptmenge ging zwischen 225—230° über und stellte ein farbloses, eigenthümlich riechendes Oel von brennendem Geschmack dar, dessen Analyse die verlangten Werthe ergab:



Ber. für $C_6H_4(O)(N)COC_2H_5$		Gefunden
C	66.23	66.55 pCt.
H	5.53	5.75 »

In Alkalien löst es sich, wie vorauszusehen war, nicht und scheint es ziemlich beständig gegen ihre Einwirkung zu sein. Nicht so gegen Säuren, und mag das wohl der Grund der etwas geringen Ausbeute bei seiner Darstellung sein. Uebergiesst man es mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure, so entweichen bei geringem Erwärmen Ströme von Chloräthyl und nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Krystallnadeln des

Oxymethenylamidophenols, das aus Wasser, in welchem es ziemlich löslich ist, in röthlichen Prismen krystallisirt, die beim Trocknen schon an freier Luft theilweise ihren Glanz verlieren und deren Analyse folgende Zahlen lieferte:



Ber. für $C_6H_4(O)(N)COH$		Gefunden
C	62.19	61.82 pCt.
H	3.71	3.88 »

Dieser Körper ist zuerst von E. Groenvik[1]) durch Erhitzen von *o*-Oxyphenylurethan und später von F. A. Kalckhoff[2]) ebenso aus Oxyphenylharnstoff erhalten worden, und hat letzterer zuerst seine richtige Constitution erkannt. Am einfachsten lässt es sich ebenfalls durch Zusammenschmelzen von salzsaurem *o*-Amidophenol mit Harnstoff bis zum Aufhören der starken Ammoniakentwickelung und Umkrystallisiren der Schmelze aus angesäuertem Wasser darstellen[3]).

Charakteristisch ist das Verhalten der aus heisser, verdünnter Salzsäure durch langsames Abkühlen gezogenen Krystalle. Die so erhaltenen, glänzenden, platten, häufig zu grossen Blättern verwachsenen Nadeln verlieren nach einiger Zeit schon in der Mutterlauge ihren Glanz, werden weiss und zerfallen, mit theilweiser Beibehaltung ihrer Form, in ein Haufwerk kleiner Nädelchen. Wahrscheinlich liegt hier die Bildung eines äusserst unbeständigen Hydrates vor.

Aethoxymethenyldianthranilsäure.

Um zu prüfen wie sich wohl eine in Orthostellung zum Amid befindliche Carboxylgruppe bei der beschriebenen Reaction verhält, wurden 6 g salzsaure Anthranilsäure in einem Bechergläschen mit 4 g Imidokohlensäureester gemischt. Unter starker Selbsterhitzung erstarrte das anfänglich dünnflüssige Gemisch zu einem steifen Brei. Nach Zusatz von Wasser wurde der, in unlöslichen, weichen Massen sich abscheidende Körper auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser gewaschen und nach Abpressen auf einer Thonplatte aus Alkohol umkrystallisirt.

Seine Analyse zeigte, dass die Reaction etwas anders als bisher verlaufen war, indem zwei Moleküle Anthranilsäure mit einem Molekül Imidoester, unter Austritt von Salmiak und Alkohol zu dem Amidin

$$C_2H_5OC\begin{matrix}\diagup NC_6H_4COOH\\ \diagdown NH\,.\,C_6H_4COOH\end{matrix}$$

sich vereinigt hatten.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	62.13	61.52	61.88	pCt.
H	4.88	5.01	5.00	»
N	8.56	—	8.88	»

soc. chim. 25, 177.

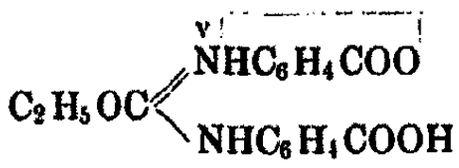
[2]) Diese Berichte XVI, 1828.

[3]) Die von Georg Bender im Ferienheft dieser Berichte (Seite 2269) beschriebene Anhydro-*o*-amidophenylkohlensäure wird wohl identisch mit obigem Körper sein. Trotz wiederholtem Umkrystallisirens fand ich den Schmelzpunkt immer bei 137° wie Groenvik. Fast alle Reactionen, die

Dasselbe krystallisirt in mikroskopischen, weissen, glanzlosen Nädelchen, die bei 223° schmelzen, löst sich kaum in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Aether, leicht in Eisessig und heissem Alkohol. Es zeigt keine basischen Eigenschaften, löst sich auch in conc. Salzsäure nicht, leicht dagegen in Ammoniak und unter Zersetzung in Natronlauge. Aus ersterem scheidet es sich beim Eindampfen wieder unverändert ab ohne ein Salz zu bilden. Zur Darstellung eines Silbersalzes wurde die ammoniakalische Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung schwach erwärmt, dann filtrirt und mit Silbernitrat gefällt. Der dichte, weisse, mit kochendem Wasser gewaschene und zuerst über Schwefelsäure, dann noch bei 120° getrocknete Niederschlag wurde analysirt und dabei unerwarteter Weise gefunden, dass trotz der zwei Carboxylgruppen nur ein Atom Silber eingetreten war.

Ber. für $C_{17}H_{15}O_5N_3Ag$		Gefunden
Ag	24.75	24.90 pCt.

Diese Thatsache nöthigt zur Annahme einer inneren Salzbildung, welche vielleicht zwischen dem, dabei fünfwerthig wirkenden Stickstoffatom und dem in Orthostellung dazu befindlichen Carboxyl stattfindet, so dass die Formel des Amidins zu schreiben wäre:



Vorliegende Arbeit beabsichtige ich nach verschiedenen Richtungen weiter zu führen, ferner durch Einwirkung von Ammoniak auf die äthoxylirten zu den entsprechenden amidirten Körpern zu gelangen, die eventuell auch aus Diaminen und Guanidin zu erhalten sein möchten.

Zürich, chemisch.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

Bender als für die Lactamformel sprechend angibt, zeigt auch das Carbostyril. (Vergleiche Friedländer und Weinberg diese Berichte XVIII, 1528, Einhorn und Lauch XIX, 53, Erlenmeyer und Rosenheck XIX, 490). Die aus dem Silbersalz durch Jodäthyl regenerirte Verbindung ist wohl schon das Spaltungsproduct von zuerst gebildetem normalen Aether.

565. W. Mansfeld: Ueber Verbindungen des Diäthylendisulfids.

(Eingegangen am 14. October.)

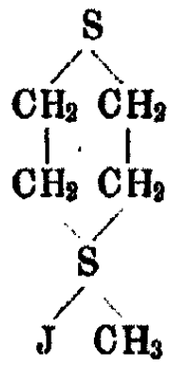
Im Anschluss an die der Gesellschaft in Heft VI dieses Jahres zugegangenen Mittheilung über einige Verbindungen des Diäthylendisulfids,



lasse ich das Ergebniss der darüber angestellten Untersuchungen folgen.

Es waren durch Einwirkung von Jodalkylen auf das Diäthylendisulfid, je nachdem ein oder beide Schwefelatome 4werthig geworden waren, zwei Reihen von Additionsproducten erhalten, welche in ihren Eigenschaften und Bildungsweisen schon beschrieben, durch ihre Derivate näher charakterisirt wurden.

Das gut krystallisirte Monojodmethyladditionsproduct,



(Schmp. 175°), wurde durch Chlorsilber in das Chlorid verwandelt, welches ebenfalls krystallisirt, in seinen Löslichkeitsverhältnissen dem Jodid gleicht (Schmp. 225°).

0.1131 g der lufttrockenen Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt:
0.0956 g Chlorsilber entsprechend 0.0236 g Chlor = 20.86 pCt. Chlor.
Berechnet für $C_4H_8S_2.CH_3Cl$ . . . = 20.82 » »

Durch Versetzen einer wässerigen Lösung des Chlorids mit Platin-, Quecksilber- oder Goldchlorid werden gut charakterisirte Doppelverbindungen erhalten. So bildet das Golddoppelsalz einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welcher in heissem Wasser schwer löslich ist.

0.0924 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen:
0.0386 g Gold entsprechend . . . . 41.77 pCt. Gold.
Berechnet für $C_4H_8S_2.CH_3Cl.AuCl_3$ 41.56 » »

Lässt man auf die ziemlich verdünnte Lösung des Jodids, $C_4H_8S_2.JCH_3$, frisch gefälltes Silberoxyd einwirken, so erhält man die freie

Base, $C_4H_8S_2.CH_3OH$, welche merkwürdiger Weise nur in verdünnter Lösung beständig ist. Die wässerige Lösung derselben zeigt stark alkalische Reaction, zieht Kohlensäure aus der Luft an und fällt Metallhydroxyde aus deren Lösungen. So werden Kupfer und Nickel aus ihrer Sulfatlösung grün, Blei aus seiner essigsauren Lösung weissflockig gefällt; beim Erwärmen von Eisenchlorid mit der Base trat eine Rothfärbung ein. Die schwefel- und salpetersauren Salze werden entweder durch genaue Neutralisation der Base mit den sehr verdünnten Säuren, oder durch doppelte Umsetzung aus dem Silbersulfat oder Nitrat mit dem Jodmethyladditionsproduct erhalten. Die so gewonnenen Salze sind zwar krystallinisch, eignen sich aber ihrer hygroskopischen Eigenschaften wegen nicht zur Analyse. Als luftbeständig erwies sich dagegen das pikrinsaure Salz, welches in feinen, goldgelben Nadeln ausfällt, wenn eine concentrirte Lösung des Jodids, $C_4H_8S_2.JCH_3$, mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumpikrat versetzt wird. Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmilzt bei 192—193° C.; auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es unter schwacher Verpuffung.

0.1850 g Substanz gaben mit Kupferoxyd und vorgelegter Kupferspirale verbrannt 19.4 ccm Stickstoff bei einem Druck von 747.5 mm und einer Temperatur von 23° C., entsprechend 0.0214 g Stickstoff = 11.56 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{13}S_2O_7N_3$ . . . . = 11.57 » »

Das Bijodmethyladditionsproduct, $C_2H_4<\begin{matrix}S\\S\end{matrix}>C_2H_4$ (J, CH_3), welches bei 207—208° schmilzt, bildet, in das Chlorid umgewandelt, ebenfalls die analogen Verbindungen wie das Monojodmethyladditionsproduct. So erzeugt Platinchlorid ein gelbes Doppelsalz, welches, aus heissem Wasser umkrystallisirt, zur Analyse verwandt wurde. Wegen der grossen Schwierigkeit, diesen Körper in grösserer Menge zu gewinnen, musste die Analyse mit wenigen Centigrammen Substanz ausgeführt werden.

0.0350 g hinterliessen nach dem Glühen 0.0123 g Platin = 35.14 pCt.
0.0368 g » » » » 0.0129 g » = 35.09 »
Berechnet für $C_4H_8S_2(CH_3Cl)_2PtCl_4$ [1]) = 35.17 »

Ebenso wird durch Quecksilberchlorid ein gut krystallinisches Doppelsalz erhalten. Die Darstellung des schwefel-, salpeter- und pikrinsauren Salzes gleicht den bei dem Monojodmethyladditionsproduct angegebenen Methoden. Die ersten beiden sind hygroskopisch, das pikrinsaure Salz schmilzt bei 182—183° C.

[1]) Pt = 197.

Bei der Darstellung des Bijodmethyladditionsproductes[1]) fiel es auf, dass stets eine geringe Ausbeute erzielt wurde, und dass beim Auslaugen des Reactionsproductes mit heissem Wasser eine grosse Menge eines unlöslichen Rückstandes hinterblieb, welches als theeriges Product geschmolzen zu Boden sank. Durch Behandeln mit Alkohol wurde dieses Product zum grössten Theil in Lösung gebracht, welches nach dem raschen Verdunsten des Lösungsmittels violettrothe Blättchen hinterliess. Eine Schwefel- und Jodbestimmung nach Carius ergab folgendes Resultat:

0.0837 g Substanz gaben 0.1139 g Jodsilber, entsprechend 73.52 pCt. Jod, und 0.0756 g Baryumsulfat, entsprechend 12.40 pCt. Schwefel.

Die erhaltenen Zahlen stimmen für ein Perjodid von der Formel $C_4H_8S_2 . JCH_3 + J_2$, dessen theoretischer Gehalt an Jod 73.83 pCt., an Schwefel 12.40 pCt. beträgt. Dieselbe Substanz hat vor einiger Zeit Hr. O. Masson (Journ. of the Chem. Society 1886, I, 233 ff.) erhalten.

Erhitzt man die Verbindung im einseitig geschlossenen Röhrchen, so tritt Zersetzung ein. Unter Abscheidung von Jod bildet sich an den kalten Stellen des Röhrchens ein Sublimat. Der Schmelzpunkt des Perjodids liegt bei 92—93° C., wobei dasselbe zu einer dunkelgefärbten Masse schmilzt. Bei langsamer Verdunstung der alkoholischen Lösung erhält man Krystalle mit scharf ausgebildeten Kanten, welche eine krystallographische Untersuchung ermöglichten, die Hr. Privatdocent Dr. Rinne gütigst ausführte, wofür ich ihm zu besonderem Danke verpflichtet bin.

Krystallsystem: Monoklin.

Axenverhältniss: $\dot{a} : \bar{b} : c = 0.89062 : 1 : 0.66743$; $\beta = 68^0\,57'\,7''$.

Beobachtete Formen: ∞P (110); oP (001); $P(\bar{1}1\bar{1})$; $\infty P\breve{\infty}$ (010).

Meist sind die Krystalle nur von ∞P (110) und oP (001) umgrenzt.

Die beiden anderen Formen sind selten und dann immer nur in geringer Grössenentwicklung vorhanden. Die Individuen sind lang oder kurzsäulenförmig in Richtung der ć-Axe gestreckt.

∞P (110) : ∞P (1$\bar{1}$0)	vorn	= 100° 32′	Gemessen.
∞P (110) : oP (001)	»	= 106° 2′	»
$P(\bar{1}11)$: oP (001)	»	= 127° 58′	»
$P(\bar{1}1\bar{1})$: ∞P (1$\bar{1}$0)	»	= 126° 12′	»
		Berechnet: 126° 0′	

∞P (110) : $\infty P\breve{\infty}$ (010) = 129° 44′. Berechnet: 129° 40′.

Optische Untersuchungen in Bezug auf die Lage der Auslöschungsrichtungen auf dem Klinopinakon und Lage der optischen Axen, sowie die Grösse ihres Winkels konnten wegen der Undurchsichtigkeit der Substanz nicht vorgenommen werden.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 701.

Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat.

Versuche, die freien Basen $C_4H_8S_2 . CH_3OH$ und $C_4H_8S_2 . (CH_3OH)_2$ aus ihren wässrigen Lösungen durch Abdampfen derselben in einer kolensäurefreien Atmosphäre zu isoliren, gaben ein höchst unerwartetes Resultat. Erhitzt man die wässrige Lösung der Base $C_4H_8S_2 . CH_3OH$, so trübt sie sich sehr bald, und nimmt die Flüssigkeit einen charakteristischen Geruch an. In der abgekühlten Vorlage, welche mit dem Abdampfskölbchen verbunden war, condensirte sich mit den Wasserdämpfen ein Oel. Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Oeles wurden 20 g $C_4H_8S_2 . JCH_3$ mit feuchtem Silberoxyd bis zur völligen Entjodung versetzt, und in die klar abfiltrirte wässrige Base Wasserdampf eingeleitet. Mit den Wasserdämpfen gingen Oeltropfen über, welche bei guter Kühlung in grösserer Menge in die Vorlage gelangten. Das Destillat wurde nach beendigter Reaction wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, und die mit Chlorcalcium getrockneten Extracte verdunstet. Es blieb das unangenehm riechende Oel zurück, welches der fractionirten Destillation unterworfen, fast ganz bei 195—196° siedete. Aus 20 g $C_4H_8S_2 . JCH_3$ wurden ca. 5 g Oel erhalten.[1])

Die Elementaranalyse des neuen Körpers gab folgendes Resultat:

0.1521 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben:

0.1016 g Wasser entsprechend 7.42 pCt. Wasserstoff,

0.2485 g Kohlensäure entsprechend 44.51 pCt. Kohlenstoff.

Schwefelbestimmung nach Carius:

I. 0.0593 g Substanz gaben 0.2080 g $BaSO_4$ = 0.0285 g Schwefel = 48.06 pCt. Schwefel.

II. 0.0536 g Substanz gaben 0.1866 g $BaSO_4$ = 0.0256 g Schwefel = 47.76 pCt. Schwefel.

Die erhaltenen Zahlen führen zu der Formel $C_5H_{10}S_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	44.78	44.77 pCt.
H	7.46	7.46 »
S	47.76	47.76 »
	100.00	99.99 pCt.

Ein Versuch, die Dampfdichte (im Thymolbad) zu bestimmen, verlief resultatlos, da die Substanz sich zersetzte.

---

[1]) Im unreinen Zustande scheint dies Oel schon einmal Herr O. Masson (Journal of the Chem. Society 1886, I., 233) erhalten zu haben. Er beschreibt es aber als für sich nicht destillirbar und giebt ihm eine äusserst complicirte Formel: $C_{12}H_{24}S_5$.

Das bei 195—196° C. (uncorr.) siedende Oel ist von neutraler Reaction, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die specifische Gewichtsbestimmung ergab bei einer Temperatur von 22° C.

Gewicht des Oels im Pyknometer = 0.3468 g,
» » Wassers » » = 0.3343 g,

spec. Gewicht des Oels bei 22° C., bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur = 1.037.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung des Oels Brom, so wird dasselbe absorbirt. Es bildet sich ein Additionsproduct, welches einen stechenden, weniger unangenehmen Geruch als der Körper $C_5H_{10}S_2$ besitzt, das beim Erhitzen vollkommene Zersetzung erleidet. Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch auf das Sulfid unter Sulfonbildung. Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wirkt schon in der Kälte ein unter Salzsäureentwickelung.

Nach Zersetzung der Aluminiumdoppelverbindungen mit Wasser erhält man durch Ausschütteln mit Aether, und Verdunstenlassen des letzteren ein öliges Product, welches den charakteristischen Ketongeruch besitzt. Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung zu dem im selben Lösungsmittel befindlichen $C_5H_{10}S_2$ gesetzt, erzeugt eine weisse krystallinische Fällung. Mit Jodalkylen werden ebenfalls, wie beim Diäthylendisulfid, Additionsproducte gebildet.

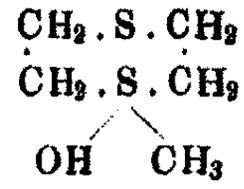
0.5 g des Oels wurde mit ca. 1 g Methyljodid in ein Glasrohr geschmolzen und dasselbe zwei Stunden im Wasserdampfbad erhitzt. Nachdem das Reactionsproduct mit Aether von dem nicht gebundenen Jodmethyl befreit und mit warmem Wasser ausgelaugt war, schied sich beim Verdunsten der hellgelb gefärbten Flüssigkeit im Vacuum ein Körper in gut ausgebildeten Krystallen aus, welcher der Analyse unterworfen, sich als Bijodmethyladditionsproduct des Oels $C_5H_{10}S_2$ zu erkennen gab:

0.1018 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.1148 Jodsilber
entsprechend 0.0620 g Jod = 60.90 pCt. Jod,
Berechnet für $C_5H_{10}S_2 . (JCH_3)_2$ = 60.76 « «

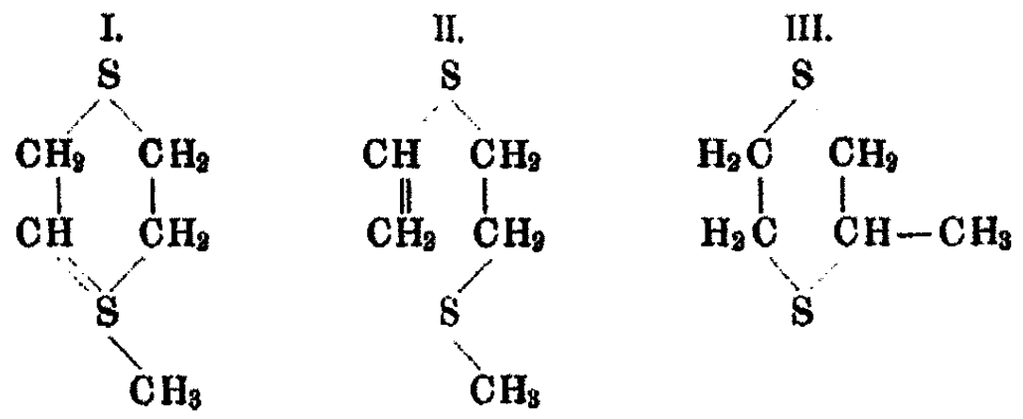
Diese Verbindung ist lichtempfindlich. Die rothbraune Farbe der Krystalle verwandelt sich bei längerem Aufbewahren in schmutziggrün. Im Kapillarröhrchen erhitzt, zersetzt sich der Körper bei 155° ohne zu schmelzen.

Durch die Analyse des aus der wässrigen Sulfinbase durch den Einfluss der Wärme erhaltenen Oels ergiebt sich, dass der neue Körper durch einfache Wasserabspaltung gebildet wird und bleibt nunmehr noch übrig, die Frage nach der Constitution desselben zu beantworten.

Drei Formeln kommen nach der Bildung in Betracht:
Durch Verlust von Wasser kann ein Körper der Formel



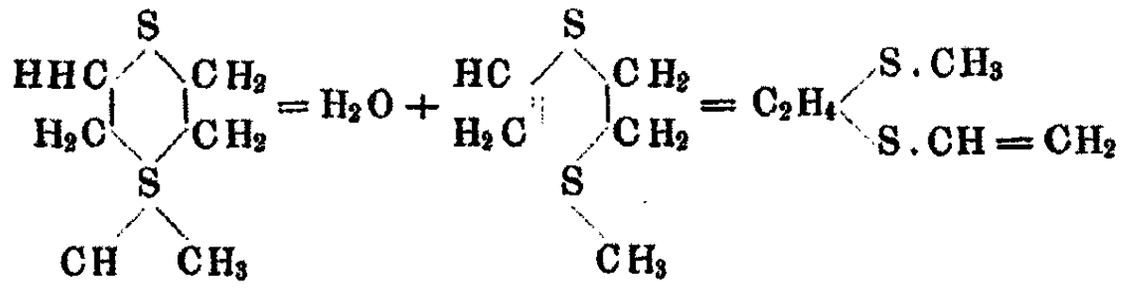
liefern:



Formel I liesse den Körper — ein flüchtiges Oel, das doch den 4werthigen Schwefel der Sulfine enthielte — ohne Analogie dastehn. Uebrigens wurde zu ihrer Prüfung ein Versuch angestellt:

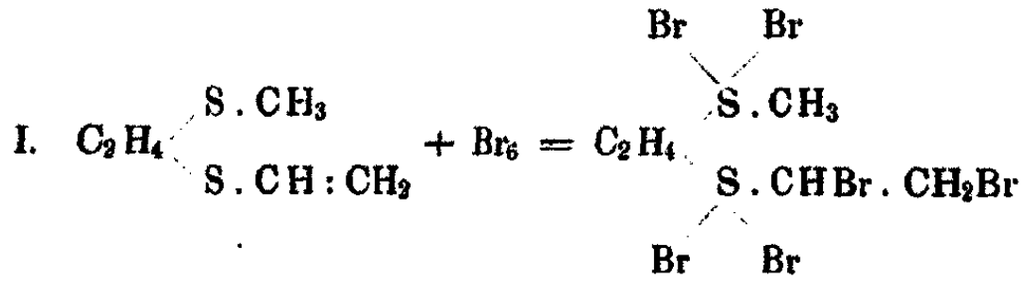
Wäre Formel I richtig, so müsste durch Anlagerung von Jodwasserstoff an das Oel $C_5H_{10}S_2$ das Jodmethyladditionsproduct des Diäthylendisulfids gebildet werden. Bei dem angestellten Versuche wurde zwar unter beträchtlicher Wärmeentwicklung das Oel in einen wasserlöslichen Körper verwandelt, ohne dass es indessen gelungen wäre, den so leicht krystallisirenden Körper $C_4H_8S_2 . JCH_3$ aus der wässrigen Lösung zu isoliren. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbade trat Zersetzung ein, während bei langsamer Verdunstung im Vacuum die Rückbildung des Oels $C_5H_{10}S_2$ stattfand, welches sich durch den Siedepunkt, sowie durch den ihm charakteristischen Geruch zu erkennen gab. Formel I ist somit ausgeschlossen.

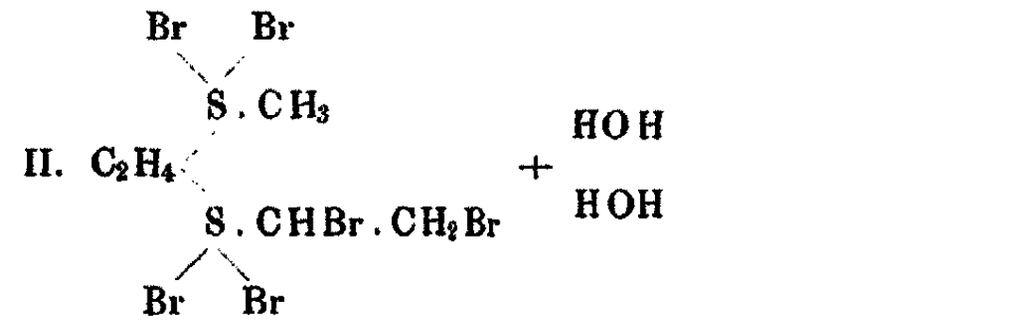
Nach Formel II wäre der Körper $C_5H_{10}S_2$ als ein Aether des Dithioglycols aufzufassen, in welchem die beiden Hydroxylwasserstoffatome durch Methyl und Vinyl vertreten wären.

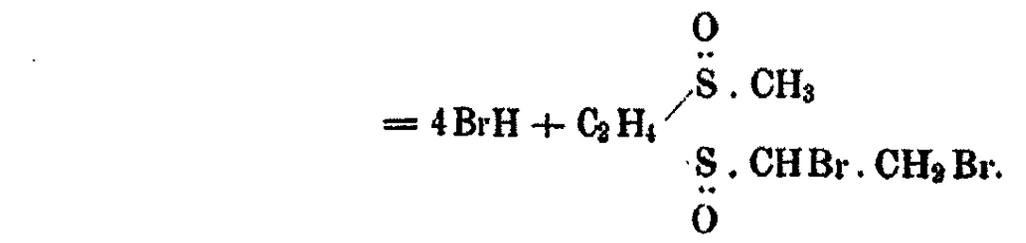


Diese Auffassung entspräche der Erklärungsweise, welche Ladenburg[1]) für die von A. W. Hofmann beobachtete Entstehung von Dimethylpiperidin gegeben hat.

Um diese Annahme zu prüfen, liess ich Brom auf das in trocknem Schwefelkohlenstoff gelöste Oel einwirken und zwar zunächst soviel, wie die Sättigung der beiden Schwefelatome erforderte (auf 1 Molekül $C_5H_{10}S_2$ 4 Atome Brom). Wurde durch weiteren Zusatz von Brom die Flüssigkeit noch nicht gefärbt, so musste man annehmen, dass dieses nachgefügte Brom der Vinylgruppe addirt war. Da die Bromadditionsproducte des Diäthylendisulfids wenig beständig[2]) sind, unter Einfluss von Feuchtigkeit unter Bromwasserstoffentwicklung sofort in Sulfoxyde verwandelt werden, so musste das mit Brom gesättigte Oel $C_5H_{10}S_2$ mit Wasser in Berührung gebracht, das am Schwefel befindliche Brom durch Sauerstoff ersetzen, während das Brom, welches der Vinylgruppe addirt war, in der Verbindung bleiben musste. Man hatte, falls der Körper $C_5H_{10}S_2$ ein Derivat des Dithioglycols darstellte, ein bromhaltiges Sulfoxyd zu erwarten. Die beifolgenden Gleichungen mögen zur Veranschaulichung der beabsichtigten Reaction dienen:







Der Versuch verlief zunächst wie erwartet. Unter Kühlung wurde die berechnete Menge Brom (4 Atome auf 1 Molekül $C_5H_{10}S_2$) langsam zu dem Oel gegeben. Bei weiterem Zusatz indessen färbte

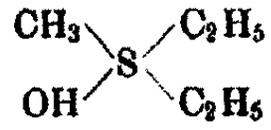
---

[1]) Diese Berichte XVI, 2059, vergl. auch Howard und Roser, Berichte XIX, 1602.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 126, 288.

sich die Flüssigkeit, und die Wirkung des Broms war dann nicht mehr eine addirende, sondern eine substituirende, welche sich durch bald eintretende Bromwasserstoffentwicklung zu erkennen gab. Das Reactionsproduct wurde noch nicht näher untersucht, seine Entstehung scheint indessen eher für die Formel III zu sprechen. [1])

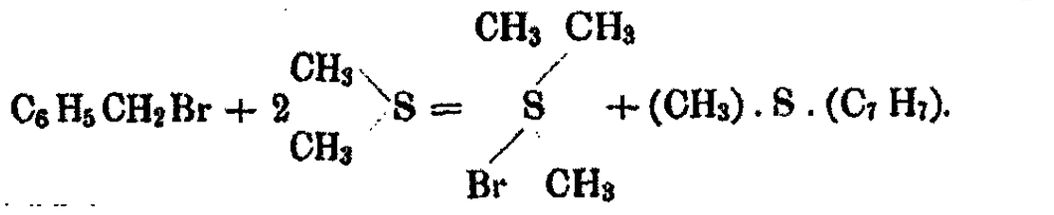
Analoge Versuche mit einfachen Sulfinen blieben erfolglos. Durch Destillation einer wässrigen Lösung von Diäthylmethylsulfinhydroxyd



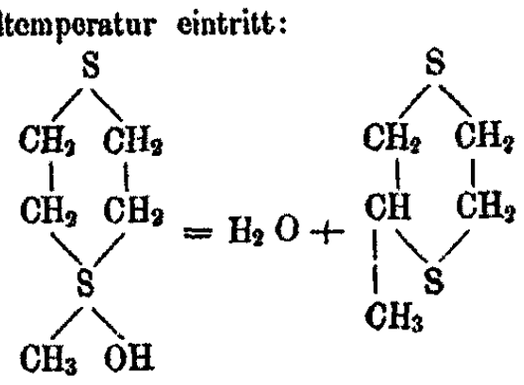
wurde zwar auch ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel erhalten, welches indessen wesentlich aus Methylsulfid und Aethylsulfid zu bestehen schien. Demnach scheint nur bei Verbindungen mit ringförmiger Structur eine Umwandlung in dem obigen Sinne stattzufinden.

Um die Zersetzung der Sulfinbasen durch Wärme an einem weiteren Beispiele zu studiren, wurde versucht, die Benzyladditionsproducte des Diäthylendisulfids darzustellen, um durch nachherige Zersetzung mit Silberoxyd oder Alkali zu dem benzylirten Diäthylendisulfid zu gelangen.

Da es bisher noch nicht gelungen ist, Benzylhalogene an Schwefel zu lagern, so war die Gewinnung der Additionsproducte ohnehin von Interesse. Cahours, [2]) welcher an Dimethylsulfid Benzylbromid anlagern wollte, erhielt bei den Versuchen stets Reaction nach der Gleichung:



[1]) Sollte die Constitutionsformel II. sich wirklich als die richtige erweisen, so stünden wir vor der merkwürdigen Thatsache, dass Aethylen in Propylen verwandelt würde durch eine Synthese, welche der von A. W. Hofmann und Martius entdeckten Umwandlung von Anilin in seine Homologen entspricht, sich aber von dieser dadurch unterscheidet, dass sie schon in wässriger Lösung bei Wasserbadtemperatur eintritt:



Da Herr Mansfeld diese Untersuchungen nicht weiter fortsetzen kann, so beabsichtige ich dieselbe in meinem Laboratorium eingehend weiter verfolgen zu lassen.

Victor Meyer.

[2]) Diese Berichte VIII, 825.

Benzylchlorid addirt sich nicht leicht zum Diäthylendisulfid, wohl aber das energischer wirkende Bromid und Jodid. In beiden Fällen werden gut krystallisirte Verbindungen erhalten. Zur Gewinnung des Benzylbromidadditionsproductes wurde auf folgende Weise verfahren:

In eine kleine Retorte bringt man Diäthylendisulfid und Benzylbromid im Verhältniss ihrer Molekulargewichte und erhitzt im Oelbade. Bei 150° setzt sich der gebildete Körper an den oberen kälteren Stellen des Gefässes krystallinisch ab. Wenn man Acht giebt, dass die erwähnte Bildungstemperatur nicht überschritten wird, verläuft die Reaction recht glatt. Man sprengt den Hals der Retorte, welcher die Substanz enthält, ab, um ein im Gefäss gebliebenes verkohltes Residuum zu entfernen, wäscht die Krystalle mit Aether und krystallisirt sie aus heissem Wasser um. In Alkohol wie in Wasser ist der Körper schwer löslich. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt er bei langsamer Verdunstung in prächtigen Individuen, welche krystallographisch und optisch untersucht werden konnten.[1])

Krystallsystem: Rhombisch. Axenverhältniss $\breve{a} : b : \dot{c} = 0.70804 : 1 : ?$ Beobachtete Formen: ∞P (110); $\infty P \breve{\infty}$ (010); oP (001). Die Krystalle sind langsäulenförmig in Richtung der Axe c ausgebildet. ∞P (110) und $\infty P \breve{\infty}$ (010) sind meist in ungefähr gleicher Grösse entwickelt, so dass die Individuen wie hexagonale Säulen erscheinen. Zuweilen tritt $\infty P \breve{\infty}$ (010) zurück. Die Flächen reflectiren gute Spaltbilder. Fundamentalwinkel war ∞P (110) : $\infty P \breve{\infty}$ (010) = 125° 18'. Daraus berechnet sich ∞P (110); ∞P (110) (brachhyd. Hptsch.) = 109° 24'. Gemessen wurde 109° 13' — 109° 26'. ∞P (110) : oP wurde zu 89° 59' 59'' — 90° 3', $\infty P \breve{\infty}$ (010) : oP (001) zu 90° 8' gefunden.

Die Krystalle sind recht spröde, zu Spaltversuchen wenig geeignet. Mehrere Spaltblättchen erwiesen sich als solche nach $\infty P \breve{\infty}$ (010). Auch nach oP (001) sind die Krystalle spaltbar.

Optische Verhältnisse: Der makrodiagonale Hauptschnitt ist optische Axenebene, Axe b die erste, also Axe c die zweite Mittellinie. Der Axenwinkel in Oel um die erste Mittellinie wurde gemessen zu 39° 26' für Li-Licht, 89° 2' für Na-Licht, 88° 37' für Tl-Licht, Dispersion $\varrho > v$. Um die zweite Mittellinie traten die optischen Axen eben noch in Oel aus. Ihr Winkel wurde gemessen zu 133° 40' für Na-Licht. An der Farbenvertheilung wurde die Axendispersion $\varrho < v$ erkannt. Der wahre innere Axenwinkel berechnet sich zu 74° 39' 32''. Der mittlere Brechungsexponent β der Krystalle zu 1.7022 für Na-Licht. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv um die erste, negativ um die zweite Mittellinie.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 146° C. Auf höhere Temperaturen erhitzt, findet vollkommene Zersetzung statt. Unter

---

[1]) Herr Dr. Rinne hat auch diesen Körper zu untersuchen die Güte gehabt.

Verkohlung entweichen Ströme von Brom und Schwefelwasserstoff. Die Analyse der Verbindung gab folgende Werthe:

0.0763 g Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt 0.0497 g Bromsilber:
entsprechend 0.0012 g Brom . . . = 27.71 pCt. Brom.
Berechnet für $C_4H_8S_2C_7H_7$ Brom = 27.49 » »

Leichter noch als Benzylbromid wirkt das Benzyljodid[1]) auf Diäthylendisulfid ein. Die Addition vollzieht sich schon beim Erhitzen der genannten Körper im Wasserbade. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt das Benzyljodidadditionsproduct in schwach gelblich gefärbten Nadeln, welche in Aether unlöslich, schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich sind. Auf 145° erhitzt, zersetzt sich die Substanz. Analyse:

0.1271 g Substanz mit Sibernitrat gefällt lieferten:
0.0880 g Jodsilber entsprechend 0.0047 g Jod = 37.41 pCt. Jod.
Berechnet für $C_4H_8S_2 . C_7H_7$ . . . . . = 37.57 » »

Das Benzylchloridadditionsproduct kann indirect aus dem Bromid oder Jodid durch Behandeln derselben mit feuchtem Chlorsilber gewonnen werden. Auch dieser Körper krystallisirt gut in farblosen seideglänzenden Nadeln. Löslichkeitsverhältnisse wie beim Bromid und Jodid. Schmelzpunkt 143°. Analyse:

0.0491 g gaben mit Silbernitrat gefällt 0.0292 g Chlorsilber 0.0072 g Chlor . . . . . = 14.70 pCt.
Berechnet für $C_4H_8S_2C_7H_7Cl$ . . . . . = 14·40 »

Dieses Chlorid ist ebenfalls befähigt, Doppelsalze zu bilden, auch kann man das Sulfat und Nitrat der Benzylbase erhalten. Diese Salze zeigen dieselben Eigenschaften, wie sie schon bei denen der Methylbasen angeführt worden. Gut charakterisirt und luftbeständig war auch hier das pikrinsaure Salz, welches durch Zusatz von Ammoniumpikrat zu der concentrirten Lösung des Jodids . $C_4H_8S_2 . C_7H_7J$ gebildet wird. Dasselbe krystallisirt in goldgelben Nadeln. Schmelzpunkt 111—112°. Analyse:

0.1628 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 14.4 ccm Stickstoff bei einem Druck von 748.5 mm und einer Temperatur von 21° C . . . . = 9.88 pCt. Stickstoff.
Berechnet für $C_{17}H_{17}S_2O_7N_3$ . . . . . = 9.56 » »

Um das die Benzylgruppe enthaltende Diäthylendisulfid zu gewinnen, wurde eine concentrirte wässrige Lösung des Bromids $C_4H_8S_2 . C_7H_7Br$ mit der berechneten Menge Aetzkali versetzt und erwärmt. Die Reaction ging heftig von statten, und wurde sofort ein schweres Oel gebildet, welches mit Wasserdämpfen schwer flüchtig war. Mit

[1]) Das Benzyljodid wurde nach der Methode von V. Meyer dargestellt. Diese Berichte X, 311 und Ann. Chem. Pharm. 224, 127.

Aether aufgenommen, blieb beim Verdunsten des Letzteren ein neutral reagirendes, unangenehm riechendes Oel zurück, welches sich in seinen Eigenschaften wie der analoge Methylkörper $C_5H_{10}S_2$ verhält. Eine Siedpunktsbestimmung konnte nicht vorgenommen werden, da nahe der Verdampfungstemperatur circa 250° vollkommene Zersetzung des Körpers eintrat.

Eine in dem über Schwefelsäure getrocknetem Oel vorgenommene Schwefelbestimmung gab folgendes Resultat:

0.0802 g Substanz gaben 0.1752 g $BaSO_4$ SO_4 = 0.0241 g Schwefel
= 30.14 pCt. Schwefel.

Berechnet für $C_{11}H_{14}S_2$ . . . . . = 30.47 » »

Zur Analyse der hier beschriebenen schwefelhaltigen Oele (nach Carius) sei noch bemerkt, dass man die Röhren einige Tage hindurch auf hoher Temperatur halten muss, da anderenfalls durch Entstehung höchst beständiger Fettsulfosäuren das Resultat nicht unbedeutend beeinflusst wird. —

Da es nicht leicht ist, grössere Mengen von den Bialkylhalogenadditionsproducten zu erhalten, so wurde bisher nur das Verhalten der einfachen Sulfinbasen der Diäthylendisulfids unter Einfluss der Wärme studirt. Ob aus den Doppelsulfinen zweifach substituirte Körper sich bilden, muss die weitere Untersuchung über diesen Gegenstand ergeben.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

566. Fr. Rüdorff: Ueber Verbindungen des Arsentrioxydes mit Chlor-Brom- und Jodkalium und -Ammonium.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. October vom Verfasser.)

Im Jahre 1830 erhielt J. P. Emmet[1]) weisse Niederschläge durch Vermischen einer Lösung von Jodkalium mit der Lösung von Kaliumarsenit oder arseniger Säure, sowie durch Zusatz von Jodlösung zu einer Lösung von Kaliumarsenit. Verfasser fand in dem getrockneten Niederschlage 63.3 pCt. As_2O_3 und 36.7 pCt. KJ, welcher Zusammensetzung annähernd die Formel $3\,As_2O_3 + 2\,KJ$ entspricht.

Später hat Ed. Harms[2]) diese Verbindung untersucht und gefunden, dass dieselbe Wasser enthalte, welches bei 150° nicht ent-

[1]) Amer. Journal. Silliman I. Ser. vol. 18 p. 58.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 91, 171.

weiche. Eine Analyse der Verbindung hat er nicht angestellt, er giebt nur an, dass er 8.21 pCt. Kalium statt der durch obige Formel verlangten 8.45 pCt. gefunden habe, und dass die Lösung der Verbindung schwach sauer reagire. Ferner stellte derselbe noch zwei andere Verbindungen dar, deren Zusammensetzung er durch die Formeln

$3\,As_2O_3 + 2\,KJ + 6\,KOH$ und $3\,As_2O_3 + 2\,KJ + 2\,KOH$

ausdrückt, Verbindungen, welche jedenfalls einem ganz anderen Typus als die Emmet'sche angehören.

Endlich veröffentlichten H. Schiff und R. Sestini[1]) eine Untersuchung über die Verbindungen der arsenigen Säure mit Jodkalium und Bromkalium. Den Verfassern ist es weniger um das Studium der Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Verbindungen zu thun gewesen, als um die Aufstellung der Constitutionsformeln derselben.

Die drei bereits von Emmet angegebenen Methoden wenden sie in der Weise an, dass sie eine 20procentige Lösung von Kaliumarsenit mit einer 20procentigen Lösung von Jodkalium oder Jod oder eine verdünntere Lösung von arseniger Säure mit einer entsprechenden Lösung von Jodkalium bei Zimmertemperatur vermischen. Die nach diesen drei Methoden erhaltenen Niederschläge zeigten unter dem Mikroskop keine krystallinische Beschaffenheit, lösten sich in etwa 40 Theilen kaltem und 20 Theilen siedendem Wasser. Alkalien lösten die Verbindung leicht. Bis 180° erhitzt zeigte diese Verbindung keine Zersetzung, bei 220° entwich Wasser, bei 330° sublimirte arsenige Säure, der Wassergehalt der Verbindung wurde durch Erhitzen in langsamem Luftstrom bis 330° bestimmt, und es wurde zwischen 0.92 und 1.36 pCt. Wasser gefunden. Aber es ergab sich, »dass selbst bei 330° die Verbindung noch nicht alles Wasser abgegeben hatte«. Die Analyse der nach obigen drei Methoden erhaltenen Niederschläge ergab nahezu 70.0 As_2O_3 und 30.4 KJ. Die Verfasser ziehen hieraus den Schluss, dass die Verbindung »als ein durch sehr wenig Kaliumarsenit verunreinigtes Gemenge der beiden Verbindungen $2\,KJ + 4\,As_2O_3$ und $2\,KJ + 4\,As_2O_3 + H_2O$ zu betrachten sei.«

In dem aus Bromkalium und Kaliumarsenitlösung erhaltenen Niederschlage fanden die Verfasser 77.97 As_2O_3 und 24.03 KJ = 102.0 und halten denselben von analoger Zusammensetzung wie die Jodverbindung.

Eine entsprechende Verbindung des Chlorkaliums und Fluorkaliums zu erhalten, gelang nicht.

Als die letztgenannte Arbeit erschien, war ich mit dem Studium dieser interessanten Verbindung beschäftigt und war es mir bereits gelungen, diese und einige andere analoge Verbindungen im krystallisirten Zustande zu erhalten.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 228, 72.

Die Darstellung der Verbindung im krystallisirten Zustande ist mir am besten gelungen durch Anwendung von Arsenit- und Jodkaliumlösung. Die Verbindung darzustellen aus einer Lösung von Jod und Kaliumarsenit ist wenig rationell, da dadurch eine Verunreinigung — das Arsenat — in die Lösung gebracht wird.

Ich wandte meistens künstliches Kaliumarsenit an. Dasselbe wird hergestellt, indem man Kalilauge mit einer bestimmten Menge arseniger Säure zur Trockne verdampft. Der Gehalt der Handelswaare an arseniger Säure ist schwankend, beträgt aber etwa 55—66 pCt. nebst 24—27 pCt. Aetzkali und einigen Procenten Kohlensäure und Wasser. Wenn man eine etwa 20 procentige Lösung von Kaliumarsenit mit einer 5 procentigen Lösung von Jodkalium bei Zimmertemperatur vermischt, so erhält man meistens keinen Niederschlag, nur wenn das Arsenit reich an Kohlensäure ist, so entsteht der Niederschlag sofort.

Der von anhaftender Mutterlauge durch Pressen auf unglasirtem Porcellan und zwischen Fliesspapapier möglichst befreite Niederschlag besitzt folgende Eigenschaften:

1. Er zeigt unter dem Mikroskop bei 100 facher Vergrösserung keine Spur einer krystallinischen Structur, sondern besteht aus runden, aneinander gereihten, undurchsichtigen Körnern, welche den Hefepilzen sehr ähnlich sehen.

2. Er ist in Wasser, selbst in siedendem sehr schwer löslich, er löst sich aber sehr leicht in Aetzkali, viel weniger leicht in einer Lösung von Kaliumcarbonat. Deshalb entsteht der Niederschlag nicht, wenn das Arsenit zu viel Aetzkali enthält.

3. Wiederholt angestellte Analysen stimmten zwar in wenig befriedigender Weise miteinander, aber sie liessen als unzweifelhaft erkennen, dass Kalium und Jod im Verhältniss, wie sie Jodkalium bilden, vorhanden sind und dass das Molecularverhältniss von $KJ : As_2O_3 = 1 : 2$ ist.

4. Erhitzt man die Mutterlange mit dem Niederschlage zum Sieden, so löst sich der grösste Theil des Niederschlages, aus der filtrirten Lösung scheidet sich die Verbindung bei langsamem Erkalten in krystallinischen Krusten aus.

Welchen Einfluss der Gehalt des Arsenits an Kohlensäure hat, zeigte sich in folgender Weise:

Eine heisse Auflösung von 100 g Kaliumarsenit mit 56.4 pCt. As_2O_3, 24.8 pCt. K_2O und 9.6 pCt. CO_2 in 1600 ccm Wasser ergab nach Zusatz von 24 g KJ beim Abkühlen die Verbindung in deutlichen Krystallen. Eine Auflösung eines anderen Arsenits mit 65.5 pCt. As_2O_3, 26.7 pCt. K_2O und 3.4 pCt. CO_2 gab unter entsprechenden Verhältnissen die Verbindung nicht. Dieselbe schied sich aber aus, als durch die warme Lösung längere Zeit Kohlensäure geleitet worden war.

Um nun unter Berücksichtigung dieser Umstände die Verbindung möglichst rein zu erhalten, wurde das Arsenit und das Jodkalium in solchem Verhältniss angewendet, dass sich verhielt $As_2O_3 : KJ = 2 : 1$.

Es wurden 100 g Arsenit mit 65.5 pCt. As_2O_3 in 1600 ccm Wasser gelöst, durch die Lösung bis zur Sättigung Kohlensäure geleitet, dann stark erhitzt und 24 g Jodkalium zugesetzt. Die Lösung wird, wenn nöthig, filtrirt und in einer Krystallisationsschale langsam erkalten gelassen. Dieses wird am besten dadurch erreicht, dass man die Schale in einer Kiste ,in Baumwolle einpackt. Da sich die Verbindung nur an der Gefässwand ausscheidet, so ist es zweckmässig, dieselbe durch senkrecht eingesetzte Glasplatten möglichst zu vergrössern. Die Glasplatten sind nach 24 bis 36 stündigem Stehenlassen mit einer Krystallschicht bedeckt, können leicht herausgenommen werden und bieten den Vortheil, dass die Krystallschicht nur auf einer Seite von Mutterlauge benetzt ist, welche durch kaltes Wasser abgespült werden kann. Wenn man die oben angegebenen Verhältnisse einhält, so ist die Krystallschicht eine nur dünne und lässt die Krystallform mittelst des Mikroskopes erkennen. Man erhält aber für die mikroskopische Beobachtung ein noch viel schöneres Präparat, wenn man einzelne Glasplatten schräg in die Lösung stellt, dann bedeckt sich die untere Fläche mit einzeln liegenden, sehr gut ausgebildeten Krystallen, welche die Form der hexagonalen Säule mit Endfläche in ausgezeichneter Weise zeigen.

Die auf den Glasplatten sehr fest aufsitzenden Krystallkrusten wurden mit kaltem Wasser abgespült und zwischen Fliesspapier rasch getrocknet. Sie sind sehr glänzend, überaus hart und spröde und kostet es einige Mühe, sie mit einem Messer abzukratzen.

Die Krystalle dieser wie der folgenden Verbindungen zeigen die Eigenschaft, Mutterlauge, wenn auch nur in kleinen Mengen, einzuschliessen. Da die durch Fällen aus den betreffenden Lösungen erhaltenen amorphen Niederschläge dieselbe Eigenschaft besitzen, so erklärt es sich, dass, zumal die Mutterlauge noch Aetzkali enthält, die Herren Schiff und Sestini einen so verschiedenen Wassergehalt der Verbindungen fanden und dass nach ihrer Angabe das Wasser selbst bei 330° nicht völlig entweicht. Ich kann diese Angabe nur bestätigen und noch hinzufügen, dass ich, bis ich diese Fehlerquelle erkannte, der Ansicht war, dass die Verbindung Wasser enthalte, welches zur Constitution derselben gehöre. Um diesen schädlichen Einfluss der eingeschlossenen und anhaftenden, Aetzkali und Kaliumcarbonat haltenden Mutterlauge zu beseitigen, wurde die Verbindung zunächst mit den Glasplatten in Kohlensäure gestellt, dann bei etwa 120° getrocknet. Darauf wurden die Krystallkrusten abgekratzt und aufs feinste pulverisirt. Das Pulver wurde unter häufigem Umrühren 10 bis 12 Stunden der Einwirkung von Kohlensäure ausgesetzt und

schliesslich bei 150° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Da, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, bei etwa 130° das Kaliumcarbonat anhaftendes Wasser entlässt und das Kaliumhydrocarbonat durch Verlust von Kohlensäure und Wasser vollständig in Carbonat übergeht, so war die Temperatur von 150° ausreichend, um die Verbindung vollständig zu trocknen.

Dass bei dieser Temperatur und durch die Einwirkung der Kohlensäure diese und die weiter unten zu beschreibenden Verbindungen noch keine Zersetzung erfahren, davon überzeugt man sich dadurch, dass man auf einem Objectglase liegende, klar durchsichtige Krystalle 3—4 Stunden der Einwirkung von Kohlensäure und sodann einer hohen Temperatur aussetzt. Alle Verbindungen liessen unter dem Mikroskop erkennen, dass sie selbst eine Temperatur von 200° ertragen, ohne an Durchsichtigkeit zu verlieren oder die Schärfe der Kanten und Ecken einzubüssen. Erst bei 220° beginnen die Krystalle der am leichtesten zersetzbaren Chlorkaliumverbindung zu zerfallen und etwas trübe zu werden.

Es lag nahe, zu versuchen, den schädlichen Einfluss der Alkalien dadurch zu beseitigen, dass man die Verbindungen aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aber der Versuch gab kein günstiges Resultat. Die fein gepulverte Verbindung löst sich zwar bei längerem Kochen in Wasser, aus der Lösung scheiden sich beim langsamen Erkalten an eingestellten Glasplatten Krusten aus, die unter dem Mikroskop eine *nicht gleichmässige Beschaffenheit erkennen* lassen. Die Analyse derselben zeigte, dass die ursprüngliche Verbindung nicht unverändert auskrystallisirt war. Deshalb habe ich es vorgezogen, die Verbindung aus schwach alkalischen Lösungen krystallisiren zu lassen und die geringe Menge des anhaftenden und eingeschlossenen Alkalis zu bestimmen und bei der Berechnung der Analysen zu berücksichtigen.

Wenn man eine Lösung von etwa 20 g Jodkalium in 600 ccm Wasser in der Siedehitze mit arseniger Säure sättigt, so scheidet sich beim langsamen Erkalten an der Gefässwand eine völlig amorphe, weisse Haut aus, welche am Licht gelb wird.

An der Oberfläche der Lösung bildet sich eine geringe Salzhaut, welche aus aneinandergereihten kugeligen Körnern besteht. Es gelang mir nicht, auf diese Weise eine Verbindung von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Das so erhaltene Product scheint wenigstens annähernd die Zusammensetzung der krystallisirten Verbindung zu besitzen, hält auch Verknisterungswasser überaus fest eingeschlossen, so dass selbst nach tagelangem Erhitzen auf 150° das Gewicht nicht constant wurde.

Die bei 150° getrockneten, krystallisirten Verbindungen wurden der Analyse unterworfen: die arsenige Säure wurde durch Titriren mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung bestimmt.

Jod, Brom und Chlor wurden als Silberverbindungen aus der kalten Lösung mittelst Silbernitratlösung gefällt, welche mit Salpetersäure versetzt war.

Zur Bestimmung des Kaliums wurde bei den Jod- und Bromverbindungen eine abgewogene Menge mit dem 3 fachen Gewicht an Salmiak im Porzellantiegel erhitzt, wodurch die arsenige Säure und ein Theil des Jods oder Broms entweicht. Der Rückstand wurde mit einem geringen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure übergossen und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Nach Zusatz von Ammoniak wurde wieder zur Trockne verdampft und der Rückstand bis zur schwachen Rothgluth erhitzt. Das rückständige Kaliumsulfat ergab den Kaliumgehalt der Verbindung. Bei den Chlorverbindungen reicht ein zweimaliges Erhitzen mit Salmiak aus, um arsenige Säure zu vertreiben und das Kalium als Chlorkalium zu erhalten.

Da aber den Verbindungen stets etwas Alkali in Form von Carbonat anhaftet, so wurde dessen Menge durch Titriren mittelst $^1/_{10}$ Normalsäure unter Anwendung von Methylorange bestimmt, die gefundene Menge bei der Berechnung der Analyse in Abzug gebracht und namentlich der Kaliumgehalt des Carbonats von dem gefundenen Gesammtgehalt an Kalium abgezogen.

Es mag noch bemerkt werden, dass die in obiger Weise erhaltenen Verbindungen beim Erhitzen in einem einseitig geschlossenen Glasrohr zersetzt wurden, aber keine Spur von Wasser ergaben.

Jodkaliumverbindung.

Die Herstellung und die Eigenschaften dieser Verbindungen sind schon oben mitgetheilt. Die Analyse dieser Verbindung theile ich ausführlich mit:

Bestimmung des Arsentrioxydes:

0.159 g brauchten 22.6 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung, entspricht 70.22 pCt. As_2O_3.

0.3505 g brauchten 49.9 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung, entspricht 70.33 pCt. As_2O_3.

0.1160 g brauchten 16.5 ccm $^1/_{10}$ Jodlösung, entspricht 70.26 pCt. As_2O_3.

0.1195 g brauchten 17.0 ccm. $^1/_{10}$ Jodlösung, entspricht 70.28 pCt. As_2O_3.

Bestimmung des anhaftenden Alkali's:

0.867 g brauchten 0.3 ccm $^1/_{10}$ Säure, entspricht 0.23 pCt. $\overline{K_2CO_3}$ = 0.13 pCt. K.

1.562 brauchten 0.5 ccm $^1/_{10}$ Säure, entspricht 0.22 pCt. K_2CO_3 = 0.12 pCt. K.

Zieht man diese Menge Carbonat von 100 ab und berechnet, wie viel Arsentrioxyd in 100 g reiner Verbindung enthalten ist, so ergeben sich folgende Werthe:

70.38 70.48 70.42 70.45 pCt. As_2O_3 im Mittel 70.42 in 100 Verbindung.

Bestimmung des Jods:

					In 100 Verbdg.
1.017 g gaben	0.427	AgJ, entspricht	22.67	pCt J	= 22.71 pCt.
1.077 »	0.449	» »	22.42	»	= 22.46 »
				Mittel	22.58 pCt.

Bestimmung des Kaliums:

					In 100 Verbdg.
0.989 gaben	0.1567	$K.SO_4$, entspricht	0.0703	K	= 6.99 K
1.231 »	0.1952	» »	0.0875	»	= 7.00 »
				Mittel	6.99 K

Der in 100 Verbindung enthaltene Gehalt an Kalium versteht sich nach Abzug des als Carbonat anhaftenden 0.13 Kaliums.

Das Ergebniss der Analysen würde also folgendes sein:

	Berechnet	Gefunden
As_2O_3	70.42	70.48 pCt.
K	6.99	6.93 »
J	22.58	22.59 »
	99.99	100.00 pCt.

Aus der gefundenen procentischen Zusammensetzung berechnet sich die empirische Formel: $KJ + 2\,As_2O_3$.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass der durch Vermischen von Kaliumarsenit- und Jodkaliumlösung erhaltene Niederschlag dieselbe Zusammensetzung zeigt. Der Niederschlag ist aber von der anhaftenden und eingeschlossenen Mutterlauge weniger leicht zu befreien als die krystallisirte Verbindung.

Bromkaliumverbindung.

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten:

Eine Lösung des käuflichen Arsenits von 100 Theilen in etwa 400 ccm Wasser wurde zum Sieden erhitzt, etwa 20 Theile arseniger Säure darin gelöst und durch diese Lösung Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet. Nach dem Abkühlen hatte sich aus der Lösung Arsenit ausgeschieden. Die Lösung enthielt in 100 ccm 15 g As_2O_3 und 5.4 g K_2CO_3 (d. h. das Alkali auf Carbonat berechnet). 420 ccm dieser Lösung wurden mit 580 ccm Wasser verdünnt und in der fast bis zum Sieden erhitzten Lösung 20 g Bromkalium gelöst. Die Lösung wurde in Baumwolle eingehüllt der Abkühlung überlassen. Ein-

gesetzte Glasplatten waren mit Krystallkrusten überzogen. Die weitere Behandlung war dieselbe wie bei der Jodverbindung. Die Krystalle sind glänzend, sehr hart, spröde und zeigen unter dem Mikroskop die Form von sechsseitigen oder auch 12seitigen, durchsichtigen, sehr kurzen Säulen. Die bei 150° getrocknete Verbindung ergab folgende Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden
As_2O_3	76.84	76.90 pCt.
K	7.50	7.57 »
Br	15.58	15.53 »
	99.92	100.00 pCt.

Hieraus ergiebt sich die Formel: $KBr + 2\,As_2O_3$.

Chlorkaliumverbindung.

Die Darstellung der analogen Chlorkaliumverbindung ist mit Schwierigkeiten verbunden. Einmal ist dieselbe in der alkalischen Mutterlauge leicht löslich, dann aber krystallisirt mit derselben leicht eine weiter unten beschriebene Chlorverbindung von anderer Zusammensetzung aus, so dass sie durch diese mehr oder weniger verunreinigt wird. Folgendes Verfahren ergab ein reines Präparat.

Eine Lösung von etwa 100 g Arsenit in 400 ccm Wasser wurde in der Siedehitze mit arseniger Säure gesättigt und dann noch Kohlensäure durch die Lösung geleitet. In 100 ccm dieser Lösung fand ich 26.7 g As_2O_3 und 9.6 g K_2CO_3. In 500 ccm der warmen Lösung wurden 24 g Chlorkalium gelöst. Aus der wie oben behandelten Lösung schieden sich an den eingesetzten Glasplatten Krystallkrusten aus, welche der Bromkaliumverbindung völlig gleichen, hart, spröde und glänzend sind. Dieselben lösen sich in warmem Wasser viel rascher als die Bromkaliumverbindung. Die bei 150° getrocknete Verbindung gab im Mittel aus mehreren Analysen folgende Zusammensetzung:

	Gefunden	Berechnet
As_2O_3	84.09	84.12 pCt.
K	8.38	8.33 »
Cl	7.48	7.55 »
	99.95	100.00 pCt.

Hieraus ergiebt sich die Formel: $KCl + 2\,As_2O_3$.

Ausser der vorstehend beschriebenen existirt noch eine zweite Verbindung des Arsentrioxydes mit Chlorkalium, welche leicht hergestellt werden kann. Wenn man durch eine Lösung von 100 Theilen Kaliumarsenit (mit 66 pCt. As_2O_3) in 200 Theilen Wasser so lange Kohlensäure leitet, bis der grösste Theil des vorhandenen Aetzkalis

gesättigt ist, und diese Lösung mit einer solchen von 30 Theilen Chlorkalium in 150 Theilen Wasser bei Zimmertemperatur vermischt, so trübt sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit und es scheidet sich bei ruhigem Stehenlassen ein weisser Niederschlag aus. Dieser zeigt sich unter dem Mikroskop als bestehend aus sehr zierlichen, dünnen, sechsseitigen Blättchen, die häufig sternförmig gruppirt sind. Wenn man den Niederschlag abfiltrirt, auf unglasirtem Porzellan und zwischen Fliesspapier von anhaftender Mutterlauge möglichst abpresst, dann trocknet, so ergiebt die Analyse, dass das Molecularverhältniss zwischen Chlorkalium und arseniger Säure gleich 1 : 1 ist, aber wegen des anhaftenden Alkalis ist eine Analyse von befriedigender Genauigkeit nicht zu erlangen. Um die Verbindung von anhaftender freier Mutterlauge zu erhalten, wird die obige Lösung mit dem Niederschlage erhitzt, der Niederschlag löst sich schon bei mässigem Erwärmen leicht. Aus der in Baumwolle erkalteten Lösung setzen sich an eingestellten Glasplatten perlglänzende Blätter ab, die unter dem Mikroskop, auch schon mittelst einer Lupe, die Form hexagonaler Blätter erkennen lassen. Die Verbindung darf nicht mit Wasser abgespült werden, sie wird zwischen Fliesspapier stark abgepresst. Von den Glasplatten lässt sie sich sehr leicht abschaben, ist nach dem Trocknen weich, von talkartiger Beschaffenheit und lässt sich schwer pulverisiren. Wiederholt wird sie der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt und schliesslich bei 150° völlig getrocknet. Auch diese Verbindung erlitt selbst bei 200° keine Zersetzung, die einzelnen Krystallblätter bleiben völlig klar und durchsichtig. Diese Verbindung hält wegen der grösseren Menge des anhaftenden Alkalis und der Schwierigkeit, dieselbe fein zu pulverisiren, das Wasser viel energischer zurück als die vorigen Verbindungen und daher war ich anfangs der Ansicht, dass die Verbindung wasserhaltig sei. Die erheblichen Schwankungen, welche der Wassergehalt der wiederholt analysirten Verbindung zeigte, besonders aber der Umstand, dass eine analoge Ammoniumverbindung sich sofort als wasserfrei zeigte, klärte mich über die Natur des, wenn auch geringen Wassergehaltes auf, bis es gelang, durch wiederholtes Pulverisiren, Einwirkenlassen von Kohlensäure und langdauerndes Erhitzen auf 150° das anhaftende und eingeschlossene Wasser zu entfernen.

Die Analyse der Verbindung ergab:

	Gefunden	Berechnet
As_2O_3	72.59	72.66 pCt.
K	14.33	14.34 »
Cl	13.09	13.00 »
	100.01	100.00 pCt.

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel $KCl + As_2O_3$.

Es mag noch hinzugefügt werden, dass diese Verbindung durch Wasser zersetzt wird. Als ich die pulverisirte Verbindung auf einem

Filter mit dem etwa 5fachen Volumen kalten Wassers übergoss, enthielt dieselbe 73.5, nach mehrmaligem Uebergiessen mit Wasser, wobei die Menge bedeutend abnahm, 85.9 pCt. As_2O_3. Löst man die Verbindung in möglichst wenig siedendem Wasser und lässt erkalten, so scheiden sich glänzende Octaeder aus, welche reine arsenige Säure sind, so dass durch Wasser eine Zersetzung bewirkt wird.

Wenn man die Jodkaliumverbindung in einem beiderseits offenen Glasrohr in der Bunsenflamme erhitzt, so zersetzt sich dieselbe, es tritt ein Sublimat von arseniger Säure und Jod auf, der Rückstand reagirt neutral und enthält Arsensäure. Nimmt man die Erhitzung in einer Atmosphäre von Kohlensäure vor, so sublimirt arsenige Säure und Arsen, aber kein Jod und der Rückstand enthält keine Arsensäure. Ebenso verhält sich die Verbindung beim Erhitzen in einem einseitig geschlossenen Glasrohr, welches so eng ist, dass die Luft von oben keinen Zutritt hat.

Ein Gemenge von arseniger Säure und Jodkalium zeigt dieselbe Erscheinung. Die Brom- und Chlorverbindungen verhalten sich ebenso, nur dass kein Chlor oder Brom auftritt, auch hier verhält sich die Verbindung wie ein Gemenge der Bestandtheile.

Um die Temperatur, bei welcher die Zersetzung der Verbindungen beginnt, annähernd zu ermitteln, wurden etwa 0.5 g in ein längeres, unten zu einer Kugel erweitertes Glasrohr gebracht und mittelst eines Korkes in einem L. Meyer'schen Luftbade[1]) befestigt, so dass das andere offene Ende des Glasrohrs herausragte. Bei langsam steigender Temperatur konnte beobachtet werden, wann arsenige Säure eben oberhalb des Korkes sublimirte. Die Zersetzung ist sehr deutlich bei

der Jodkaliumverbindung bei etwa	350°
der Bromkaliumverbindung bei etwa	300°
der Chlorkaliumverbindung $KCl + As_2O_3$	240°

Ist aber bei obigen Verbindungen das anhaftende und eingeschlossene Alkali nicht völlig in Carbonat übergeführt und die Verbindung nicht sehr fein pulverisirt, bei 150° getrocknet, so beginnt zwar bei obigen Temperaturen die Zersetzung, aber wenn man alsdann in demselben Glasrohr die Verbindung in der Bunsenflamme weiter erhitzt, so zeigt sich eine mehr oder minder deutliche Menge Wasser, dieses ist nicht der Fall, wenn die oben angegebenen Bedingungen eingehalten werden.

Es ist mir gelungen, den Kaliumverbindungen analoge Verbindungen des Ammoniums darzustellen.

Die Schwierigkeit, welche die oben beschriebenen Verbindungen, namentlich die Chlorverbindungen wegen des anhaftenden fixen Alkalis der Reindarstellung bereiteten, brachte mich auf den Gedanken,

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1087.

da die Verbindungen nur aus alkalischer Lösung gut krystallisirt zu erhalten sind, die durch Fällen aus zusammengemischten Lösungen erhaltenen Verbindungen aus einer Lösung in Ammoniak umzukrystallisiren. · Die Verbindungen lösen sich leicht in erwärmtem, verdünntem Ammoniak, und es krystallisiren aus einer solchen Lösung beim langsamen Abkühlen Krystalle, welche den aus den ursprünglichen Lösungen erhaltenen durchaus ähnlich sehen. Das anhaftende Ammoniak entweicht leicht. Die Analyse dieser Verbindungen ergab aber, dass das Kalium zum Theil durch Ammonium ersetzt war. Dieser Umstand liess auf die Existenz analoger isomorpher Ammoniumverbindungen schliessen.

Jodammoniumverbindung.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde das gebräuchliche Ammoniak (spec. Gew. O.935) mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt auf etwa 60° erhitzt und mit arseniger Säure gesättigt. 100 ccm dieser Flüssigkeit enthielten 14.7 g As_2O_3 und 1.7 g NH_4. 400 ccm dieser Lösung wurden mit 1000 ccm Wasser verdünnt und unter Erwärmen 21 g Jodammonium darin gelöst. Bei Behandlung dieser Lösung in der früher angegebenen Weise erhielt ich Krystallkrusten, welche der entsprechenden Jodkaliumverbindung durchaus ähnlich sehen, glänzend, sehr hart und spröde sind und unter dem Mikroskop die Form sehr gut ausgebildeter, sechsseitiger Säulen mit Endfläche zeigen. Die Krystalle wurden, da sie ebenfalls Mutterlauge einschliessen, fein gepulvert und bei 130° getrocknet. Ich überzeugte mich auch hier wie bei den folgenden Verbindungen mit Hülfe des Mikroskops, dass selbst bei 180° keine Zersetzung eintritt. Die Verbindung löst sich selbst in siedendem Wasser nur schwierig, die Lösung reagirt auf Methylorange neutral, auf Lackmus schwach sauer.

Die Analyse ergab als Mittel aus 2 bis 4 Bestimmungen folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
As_2O	73.18	73.23 pCt.
NH_4	3.38	3.34 »
J	23.28	23.43 »
	99.84	100.00 pCt.

Dieser Zusammensetzung entspricht die Formel: $NH_4J + 2As_2O_3$.

Bromammoniumverbindung.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 400 ccm der oben erwähnten Lösung von arseniger Säure in Ammoniak nach Zusatz von 600 ccm Wasser erwärmt und 14.5 g Bromammonium zugefügt. Aus der wie oben behandelten Lösung schieden sich an eingestellten Glas-

platten Krystallkrusten aus, welche der Bromkaliumverbindung durchaus ähnlich waren. Die Krystalle blieben bis 200° erhitzt völlig klar und durchsichtig, erst bei 230° wurden dieselben trübe. Die Verbindung wurde sehr fein pulverisirt und bei 130° getrocknet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
As_2O_3	80.24	80.18 pCt.
NH_4	3.66	3.65 »
Br	16.05	16.17 »
	99.95	100.00 pCt.

entsprechend der Formel: $NM_4Br + 2As_2O_3$.

Chlorammoniumverbindung.

In 400 ccm obiger Lösung von arseniger Säure in Ammoniak wurden unter Erwärmen 16 g Salmiak gelöst. Die bei langsamem Erkalten erhaltenen Krystallkrusten waren hart, spröde, glänzend. Die fein pulverisirte Verbindung wurde bei 130° getrocknet. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
As_2O_3	78.80	78.74 pCt.
NH_4	7.16	7.17 »
Cl	13.86	14.09 »
	99.82	100.00 pCt.

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $NH_4Cl + As_2O_3$.

Ueber analoge Verbindungen des Natriums werde ich später berichten.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 11, S. 1694, Z. 14 u. 2 v. u. lies: »Asparacemsäure« statt »Asparacumsäure«.

» » » 13, » 2278, » 6 v. u. lies: »$C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO_2H\\CH=N-OH\end{matrix}$«

statt »$C_6H_2(OCH_3)_2<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2-N-OH\end{matrix}$«.

» » » 13, » 2297, » 14 v. o. u. S. 2298, Z. 14 v. o. in den Formeln lies: »ba« statt »Ba«.

» » » 13, » 2308, » 19 v. o. lies: »H« statt »N«.

» » » 13, » 2334, » 13 v. u. lies: »unmöglich« statt »möglich«.

» » » 13, » 2318, » 11 v. u. lies: »Nölting u. Geissmann« statt »Nölting und Gessert«.

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

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

Sitzung vom 25. October 1886.

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

Der Vorsitzende giebt der Versammlung Kunde von dem am 22. October d. J. erfolgten Hinscheiden des ordentlichen Mitgliedes

Hrn. Dr. MAX REIMANN,

Redacteur von M. Reimann's »Färber-Zeitung«.

Nähere Mittheilungen über den Lebensgang des Vollendeten, dessen Arbeiten auf dem Gebiete der tinctorialen Industrie wohl bekannt seien, würden von dem Bureau der Gesellschaft noch erwartet.

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:

Laist, Alexander, Cincinnati;
Leone, Dr., Feodore, Palermo;
Redtenbacher, Ludwig, Wien;
Ulrich, Gustav, Klagenfurt;
Utz, Adolf, Krems a. d. Donau;
Raab, Dr. Ernst, Möckern b. Leipzig;
Mentha, Eugen, } Zürich;
Jenny, Peter, }
Jucker, Dr. G. H., Philadelphia, U. S. A.;
Pukall, Wilhelm, Berlin;
Schalk, Adolph, Strassburg i./E.;
Deventer, Dr. Ch. M. van, Dordrecht.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Davenport, Dr. Benett F., Boston, Mass., 161 Tremont St. (durch Cl. Richardson und H. W. Wiley);
Piloty, Oskar, Maxstr. 4, Würzburg (durch L. Knorr und W. Wislicenus);

Ahrens, Dr. Felix, Univers.-Labor. Kiel (durch V. v. Richter und Th. Poleck);
Schmidt, Dr. Moritz, Friedrichstr. 13, Sondershausen (durch V. Meyer und L. Gattermann);
Blonay, Hary de, 6 rue St. Victor
Oswald, Carl
Schlaepfer, Rudolf } Ecole de chimie } Genève (durch C. Graebe und S. Levy);
Hayduck, Dr., Privatdozent a. d. Univers. und landw. Hochschule, Berlin (durch A. Herzfeld und P. Degener);
Baerwald, Dr. Max, Jägerstr. 4, Berlin (durch C. Baerwald und P. Fernandez y Chávarri);
Brüning, Gustav von, Maxst. 4, Würzburg (durch C. Bülow und W. Wislicenus);
Henschel, Eduard, Oranienburgerstr. 17, Berlin (durch S. Gabriel und B. Kühn);
Traumüller, Dr. Friedrich, Oberlehrer,
Brückner, Carl,
Mehrländer, Heinr.,
Rückert, Maxim.,
Winzer, Hugo, } Leipzig (durch E. Beckmann und V. Wachter);
Leblanc, Max, Georgenstr. 35, Berlin (durch W. Will und H. Leymann);
Drory, W., Gitschinerstr. 19,
Ginsburg, S., Potsdamerstr. 118,
Thurnauer, G., Schlachtgasse 1,
Meyer, R., Bendlerstr. 6, I,
Schmitz-Dumont, W., Schlachtgasse 1,
Rosenheim, A., Alsenstr. 3, } Berlin (durch C. Friedheim und F. Raschig),
Tschirch, Dr. A., Privatdozent a. d. Univers., Birkenstr. 73, Berlin (durch A. W. Hofmann und H. Landolt).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

92. Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen. XI. No. 1. Prag.
144. Annali di chimica e di farmacologia. No. 3. Milano.
1577. Chevreul, Centennaire de M. —. Discours.
1913. American institute of mining engineers. (Sep.-Abdrücke.)
1914. Bodländer, Guido. Ein neuer Apparat zur Bestimmung des thierischen Gaswechsels.
1915. —. Zur Analyse der Peptone.
1916. *Δαμβέργης, Α. Κ. Νοθεύσεις ἐδωδιμῶν καὶ ποτῶν καὶ ἐξέλεγξις αὐτῶν. Ἐν Ἀθήναις* 1887.
1917. Clarke, F. W. & J. S. Diller. Tourquois from New-Mexico.
1918. Fernandez y Chávarri, Pedro. Ueber Arsen-Vanadinsäure. Inaug.-Diss. Halle a./S. 1886.

1919. Fertilizers, Methods of analysis of commercial —.
1920. Gerlach, G. Th. Ueber Alkohol und Gemische aus Alkohol und Wasser.
1921. Gustavson, G. Die organischen Verbindungen in ihrer Beziehung zu den Haloïdsalzen des Aluminiums.
1922. List, Reinhold. Zur Condensation von Thioharnstoff und Acetessigäther. Inaug.-Diss. Leipzig 1886.
1923. Meissner, Franz. Ueber die beim Benetzen pulverförmiger Körper auftretende Wärmetönung. Inaug.-Diss. (Strassburg) Leipzig 1886.
1924. Valeur, Fredrik. Ueber Chinolindisulfonsäuren und Derivate derselben. Inaug.-Diss. (Tübingen). Aachen 1886.
1925. Silliman, B. Sketch of the life and scientific work of Dr. John Lawrence Smith.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

567. R. Meldola: „Vermischte Notizen".

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Darstellung von Dinitronaphthylamin.

Da ich in der Lage war, während der Untersuchung von Naphtalinverbindungen das *Dinitro-α-naphtylamin* von Liebermann und Hammerschlag in grossen Quantitäten zu bereiten, mag es für andere Forscher von Nutzen sein, wenn ich die von mir adoptirte Darstellungsweise beschreibe, welche die vortheilhaftesten Resultate liefert sobald man im grossen Maassstabe zu arbeiten gezwungen ist. Der von den Entdeckern der Substanz sowie von Hrn. O. N. Witt bei der weiteren Untersuchung in dem letzten Hefte dieser Berichte angewendete Prozess ist begreiflicherweise unbequem, wenn man grosse Mengen braucht, da das Erhitzen von Dinitracetnaphtalid oder Dinitronaphtol mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Glasröhren nur mit kleinen Mengen erfolgen kann, wofern man nicht einen eigens dafür gebauten Autoclaven besitzt. Die Entfernung der Acetgruppe aus dem Dinitracetnaphtalid kann indessen unter gewöhnlichem Druck mit Hülfe von Schwefelsäure bewirkt und die ganze Operation sehr vortheilhaft auf folgende Weise ausgeführt werden:

Das *α*-Naphtylamin, welches jetzt im Zustande fast völliger Reinheit zur Verfügung steht, wird zuerst durch mehrstündiges Kochen mit

einem beträchtlichen Ueberschuss von Essig acetylirt. Sobald die Acetylirung beendet ist, fügt man die theoretische Menge von Salpetersäure (1.5 spez. Gew.), mit Eisessig verdünnt, allmählich zu der warmen Lösung des Acetnaphtalids und erwärmt das Gemenge, bis die Nitrirung vollendet ist. Die noch warme Lösung wird dann auf einmal in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäfs unter beständigem Umrühren geschüttet, wodurch die Dinitroverbindung als gelber krystallisirter Brei gefällt wird, welcher auf ein Filter geworfen und gut mit kaltem Wasser gewaschen wird. Um die Acetgruppe aus der Dinitroverbindung zu entfernen, wird die noch feuchte und breiige Masse unter Anwendung von kleinen Mengen zu jeder Operation mit starker englischer Schwefelsäure gemischt. Die beim Mischen der feuchten Paste mit der Säure entstehende Hitze ist im Allgemeinen zur Verseifung genügend, es mag aber vortheibaft sein, stets zur Vervollständigung der Reaction noch zu erwärmen. Das Dinitronaphtylamin löst sich in der warmen Säure auf und lässt sich beim Eingiefsen in kaltes Wasser als ein orangerother Brei fällen. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen bis zur völligen Entfernung der Säure und dann, wenn nöthig, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Ausbeute an rohem Dinitronaphtylamin ist beinahe die theoretische und die Substanz nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein.

m-Nitrophenylazodimethylamidobenzol
$NO_2 . C_6H_4 . N : N . C_6H_4N(CH_3)_2$.

Diese Verbindung, welche von den Hrn. Staedel und Bauer im letzten Hefte der Berichte (XIX, 1954) beschrieben ist, habe ich bereits dargestellt und völlig erforscht. Sie ist unter dem Namen *m*-Nitrobenzolazodimethylanilin in einer in dem Journ. Chem. Soc. Trans. 1884, S. 120 erschienenen Abhandlung vor zwei Jahren beschrieben.

Finsbury Technical College, 20. August 1886.

---

568. Carl Heyer: Ueber Strontiandihydrat.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In diesen Berichten, Bd. XIX S. 1973 ff., hat Hr. Prof. Scheibler »Ueber das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockene Kohlensäure« einen Artikel veröffentlicht, in welchem er, gestützt auf eigene Analysen und auf Versuche des Hrn. Prof. Finkener behauptet:

a) »Ein bestimmt charakterisirtes Strontiumdihydrat ($SrO, 2H_2O$) existirt als solches nicht, eine Strontiumwasserverbindung von der procentischen Zusammensetzung eines Dihydrates ist vielmehr ein Monohydrat (SrO, H_2O), welchem ein wasserreicheres Hydrat (vielleicht $Sr(OH)_2 + 8H_2O$) beigemengt ist.«

b) »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 umzuwandeln, ist als analytische Methode nicht zulässig.«

Unerfindlich ist zunächst, wie das Finkener'sche Gutachten die Richtigkeit dieser beiden Thesen beweisen soll. Hr. Prof. Finkener behauptet ausdrücklich nur:

»Nach den vorliegenden Versuchen wird das Strontiummonooxydhydrat von trockener Kohlensäure bei 20—140° nicht zersetzt.«

Das ist vollkommen richtig, hat aber mit den hier vorliegenden Fragen gar nichts zu thun.

Zum Beweise, dass Strontiandihydrat nicht existirt, können die Finkener'schen Versuche nicht dienen, denn der einzige Versuch, aus Strontiumoxyd Hydrat darzustellen, wurde in der Weise geleitet, das kein Dihydrat entstehen konnte. Hr. Prof. Finkener sagt darüber: »Zum Löschen des Oxydes wurde durch die Kugelröhre bei 100—110° Luft geleitet, welche bei 60° mit Wasserdampf gesättigt war.«

Bei 100—110° kann aber kein Dihydrat entstehen; das Strontiandihydrat giebt bei 100° genau 1 Molekül Wasser ab, so konnte Hr. Prof. Finkener natürlich nur Strontianmonohydrat erhalten.

Ebenso ist die Unzulässigkeit der fraglichen Wasserbestimmungsmethode von Hrn. Prof. Finkener einzig und allein für Monohydrat bewiesen und behauptet worden. Damit ist aber keineswegs bewiesen, dass auch für Strontiandihydrat — oder wenn man einer vorgefassten Meinung nach dies als nicht existirend betrachtet, für ein »Hydratgemisch von der procentischen Zusammensetzung eines Dihydrates« — diese Wasserbestimmungsmethode unzulässig ist. Das Finkener'sche Gutachten hat also nicht die mindeste Beweiskraft für die Nichtexistenz des Strontiandihydrates und für die Unzulässigkeit der von Hrn. Dr. Degener und mir befolgten Wasserbestimmungsmethode für dieses Dihydrat.

Die Existenz des Strontiandihydrates $SrO, 2H_2O$ oder SrO_2H_2, H_2O als chemische Verbindung ist bereits anerkannt in nachstehender — seiner Zeit auch dem Kaiserlichen Patentamte angeführten — Stelle in Gmelin-Kraut's Handb. d. Chemie II, 319. »Die Krystalle verwittern unter denselben Umständen (im Vacuum oder an trockener

Luft) wie Barytkrystalle durch Verlust von 47.77 pCt. (Rechn. 47.69) oder 7 Atomen Wasser und lassen SrO_2H_2, H_2O, welches bei 100° im Vacuum [1]) noch 1 Atom Wasser verliert und bei schwachem Rothglühen zu Strontian wird.«

In der sich vor dem Kaiserlichen Patentamte abspielenden Streitsache handelte es sich jedoch hauptsächlich um folgende Fragen:

a) Entsteht Strontiandihydrat oder Strontian**mono**hydrat, wenn Strontiumoxyd mit fein vertheiltem Wasser oder Wasserdampf behandelt wird?

b) Ist die bei den für Dihydratbildung beigebrachten Analysen angewandte Methode der Wasserbestimmung unzulässig und damit die Beweiskraft der Analysen nichtig?

Die erste Frage ist von Hrn. Prof. Scheibler selbst zu Gunsten des Dihydrates entschieden worden, wie der in seinem Artikel S. 1979 beschriebene Versuch C beweist:

»Versuch C. 1.8979 g Aetzstrontium blieben vier Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur feuchter, kohlensäurefreier Luft ausgesetzt. Nach dieser Zeit war das Gewicht 2.5882 g, mithin war eine Wasseraufnahme von 0.6903 g eingetreten. 1 Molekül Aetzstrontium hatte also **2.0913** Moleküle aufgenommen.

Hr. Prof. Scheibler hat damit selbst unzweifelhaft bewiesen, dass nach der von mir zuerst gefundenen Methode aus Strontiumoxyd wirklich Strontiandihydrat gebildet wird.

Die beiden andern Löschversuche A und B, welche Hr. Prof. Scheibler noch ausgeführt hat, und bei denen 1.692 Moleküle und 1.578 Moleküle Wasser von 1 Molekül Strontian aufgenommen wurden, sind nicht maassgebend, weil bei diesen Versuchen überhaupt nicht mehr Wasser vorhanden war (»Nach zwei Tagen war das Wasser verdunstet und von dem Aetzstrontium aufgenommen«). Jedenfalls kann man aber auch aus diesen unvollkommenen Versuchen eher die Bildung von Dihydrat als von Monohydrat folgern.

Obgleich aus dem Scheibler'schen Versuch C die Bildung von Strontiandihydrat deutlich genug hervorgeht und auch die Richtigkeit der von mir empfohlenen Wasserbestimmungsmethode für Strontiandihydrat bereits von Hrn. Dr. Degener (Deutsche Zuckerindustrie vom 17. Sept. 1886, S. 1581) nachgewiesen worden ist, gebe ich nachstehend noch einige von mir ausgeführte Versuche zur Klarstellung der von Hrn. Prof. Scheibler angefochtenen Thatsachen.

---

[1]) Auch bei 100° im trockenen Luftstrome.

Darstellung von reinem Strontiumoxyd aus Strontiannonhydrat.

Versuch A. 10.158 g feuchte, aber sonst völlig reine Strontiankrystalle wurden allmählich zur hellen Rothgluth erhitzt; der Rückstand war weiss mit einem Stich ins Graue und wog 3.784 g. Zur Analyse wurde der gesammte Glührückstand in verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung zu 200 ccm aufgefüllt.

a) 50 ccm (entsprechend 0.946 g Glührückstand) ergaben 1.934 g SrN_2O_6 entsprechend 0.94568 g SrO.

b) 50 ccm lieferten 1.680 g $SrSO_4$ entsprechend 0.94695 g SrO.

Der Versuch beweist also, was durch sich widersprechende Angaben in der chemischen Literatur fraglich erschien, dass Strontiannonhydrat bei heller Rothglut das Wasser vollständig verliert und zu Strontian wird.

Darstellung von Strontiandihydrat aus Strontiumoxyd.

Versuch B. Aus Strontiankrystallen gewonnenes reines Strontiumoxyd wurde in einer Röhre durch Ueberleiten von mit Wasserdämpfen erfüllter Luft gelöscht und dann trockene Luft von gewöhnlicher Temperatur durch die Röhre geleitet. In dem auf diese Weise erhaltenen völlig weissen, krystallinischen Pulver wurde der Strontiangehalt bestimmt:

a) 1.380 g Substanz ergaben 2.088 g SrN_2O_6 entspr. 73.99 pCt. SrO,

b) 1.256 g Substanz lieferten 1.650 g $SrSO_4$ entspr. 74.05 pCt. SrO.

Die Formel $SrO\,2H_2O$ verlangt 74.17 pCt SrO.

Thatsächlich war also Strontiandihydrat beim Löschen des Oxydes in der beschriebenen Weise entstanden.

Untersuchung von Strontiandihydrat.

Zu den nachstehenden Analysen wurde ein vor geraumer Zeit in grösseren Mengen aus reinem Strontiumoxyd dargestelltes Strontiandihydrat benutzt, welches bereits bei der Herstellung und während der längeren Aufbewahrung durch öfteres Oeffnen der Flasche Kohlensäure angezogen hatte.

Versuch C. 5 g dieses Pulvers wurden mit kochendem kohlensäurefreiem Wasser ausgelaugt, der unlösliche Rückstand betrug 0.1847 g = 3.694 pCt. $SrCO_3$. Die Lösung wurde titrirt, sie verbrauchte 92.6 ccm $^3/_4$ Normal-Salpetersäure, dies entspricht 72.15 pCt. SrO. Die titrirte Lösung wurde ausserdem mit ätzammoniakhaltigem Ammoncarbonat gefällt und lieferte 5.1257 g $SrCO_3$ = 102.71 pCt. $SrCO_3$ = 72.05 pCt. SrO.

Das Pulver hatte also folgende Zusammensetzung:

72.05 pCt. SrO
3.69 » $SrCO_3$
24.26 » Wasser (aus der Differenz berechnet)
100.00.

Zur Bildung von SrO 2 H_2O erfordern 72.05 SrO theoretisch 25.08 Wasser, gefunden als Differenz 24.26 Wasser.

Denkt man sich dieses Dihydratpulver mit Kohlensäure gesättigt, so würde man aus 100 Dihydrat nach Austreibung des Wassers erhalten

102.71 $SrCO_3$ von 72.05 SrO
3.69 $SrCO_3$ ursprünglich vorhanden
also 106.40 Carbonat nach Sättigung mit Kohlensäure.

Behandlung von Strontiandihydrat mit trockener Kohlensäure.

Versuch D. In einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben wurden 1.2232 g Dihydrat mit vollkommen trockenem Kohlensäuregase, welches durch einen einfach durchbohrten, festschliessenden Kautschukstopfen mittelst Glasrohr eingeführt wurde und unter dem schwachen Drucke eines Kipp'schen Apparates stand', behandelt. Die Kohlensäure wurde begierig absorbirt, das Dihydratpulver erhitzte sich dabei stark und schwitzte Wassertropfen aus. Nach 1½ Stunden wurde Luft durch den Kolben geleitet und das Wasser durch Erhitzen des Kolbens ausgetrieben. Der trockene Rückstand wog 1.304 = 106.60 pCt. Carbonat, während er nach obiger Rechnung 106.40 pCt. hätte betragen müssen. Der Rückstand, mit Wasser gekocht, gab diesem keine mit Curcumapapier nachweisbare alkalische Reaction.

Aus diesem Versuch erhellt also unzweifelhaft, dass man Strontiandihydrat mittelst trockener Kohlensäure vollkommen in Strontiumcarbonat überfühen kann.

Vergleichende Versuche mit Strontianmonohydrat (dargestellt durch Ueberleiten von trockener, kohlensäurefreier Luft über auf 100° erhitztes Dihydrat) ergaben, dass Monohydrat nur Spuren von Kohlensäure absorbirt.

In dem Verhalten der beiden Hydrate gegen trockene Kohlensäure liegt also ein scharfer Unterschied zwischen Strontiandihydrat und Strontianmonohydrat.

Wasserbestimmung im Strontiandihydrat.

Mit dem Nachweis, dass Strontiandihydrat durch trockene Kohlensäure vollkommen in Carbonat übergeführt werden kann, ist die Richtigkeit der Wasserbestimmungsmethode bereits erwiesen, denn

Niemand wird bezweifeln, dass man aus dem dabei entstehenden feuchten Strontiumcarbonat bei 100—120° das Wasser vollkommen austreiben kann. Doch gebe ich, um die Richtigkeit der Methode auch ziffernmässig zu beweisen, noch einige Analysen, welche mit demselben Präparat, dessen Zusammensetzung aus Versuch C bekannt ist, ausgeführt wurden.

Die Wasserbestimmung wurde in der Weise bewirkt, dass die das Dihydratpulver enthaltende Kugelröhre in einen Trockenschrank eingelegt wurde, wobei von der einen Seite das durch Schwefelsäure und mehrere Chlorcalciumcylinder geleitete Kohlensäuregas zugeführt wurde, während auf der anderen Seite ein Liebig'scher Kugelapparat mit concentrirter Schwefelsäure zur Aufnahme des aus dem Dihydrat ausgetriebenen Wassers angehängt war.

Versuch E. Angewandt 0.6460 g Dihydrat.

Das Kohlensäuregas wurde 5 Stunden lang in sehr langsamem Strome bei 26.5° C. über das Dihydrat geleitet, dann wurde rasch erhitzt bis auf 121.5° C., welche Temperatur 40 Minuten inne gehalten wurde. Dann wurde trockene Luft durchgeleitet, während der Schwefelsäureapparat durch ein Sandbad erwärmt wurde.

Der Inhalt der Kugelröhre wog 0.688 g = 106.50 pCt. des angewandten Dihydrates, während dasselbe der Rechnung nach (siehe Versuch C) 106.40 pCt. Carbonat hätte ergeben sollen. Das Pulver erwies sich als reines Strontiumcarbonat; reagirte, mit heissem Wasser angerührt, gegen Curcumapapier nicht alkalisch.

Der Schwefelsäureapparat zeigte eine Gewichtszunahme von 0.158 g = 24.46 pCt. Wasser.

Versuch F. Angewandt 0.9795 g Dihydrat.

Die Kohlensäure wurde 50 Minuten bei 26.5° C. über das Dihydrat geleitet, dann wurde langsam innerhalb einer Stunde auf 119° C. erwärmt, welche Temperatur noch 30 Minuten constant erhalten wurde, während die Kohlensäure durch trockene Luft ersetzt wurde, welche diesmal ohne Erwärmen des Schwefelsäureapparates darchgeleitet wurde. Es ergab sich, dass 15 Minuten langes Durchleiten von Luft vollkommen genügt, um das Kohlensäuregas aus dem Schwefelsäureapparat vollständig auszutreiben.

Das Kugelrohr enthielt 1.0430 g = 106.48 pCt. vollkommen neutrales Strontiumcarbonat. (Rechn. 106.40.)

Der Schwefelsäureapparat ergab eine Gewichtszunahme von 0.239 g = 24.40 pCt. Wasser.

Für das etwas carbonathaltige Strontiandihydrat war soweit als Wassergehalt ermittelt worden:

Nach Versuch C, aus der Differenz berechnet . 24.26 pCt. Wasser.
Nach Versuch E, durch directe Bestimmung . . 24.46 pCt. Wasser.
Nach Versuch F, » » » . . 24.40 pCt. Wasser.

Die vorhandenen Versuche beweisen, dass man durch Ueberleiten von trockener Kohlensäure über Strontiandihydrat und Erhitzen des dadurch gebildeten Strontiumcarbonates auf 120° C. den Wassergehalt des Strontiandihydrates äusserst genau und zuverlässig bestimmen kann.

Auch dürfte durch Obiges zur Genüge bewiesen sein, dass auf dem beschriebenen Wege wirklich Strontiandihydrat aus Strontiumoxyd entsteht und dass dieses Dihydrat kein zufälliges Hydratgemisch von wechselnder Zusammensetzung, sondern eine wohl charakterisirte chemische Verbindung ist.

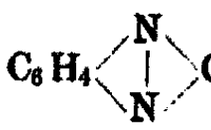
---

569. A. Bernthsen: Zur Constitution der Safranine*).

[Mittheilung aus dem Laboratorium von A. Bernthsen in Heidelberg.]

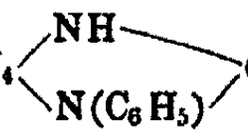
(Eingegangen am 11. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zum Schluss der vorigen Mittheilung[1]) ist darauf hingewiesen worden, dass die Safranine mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit — wie die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe — Derivate des Phenazins,



sind. Es spricht hierfür die sehr grosse Aehnlichkeit der beiden Farbstoffklassen mit einander, sowohl in den chemischen wie physikalischen Erscheinungen (Fluorescenz, Farbe), als auch in der gleichartigen technischen Verwendbarkeit.

Die Constitution der Safranine wird daher bald mit voller Klarheit erschlossen sein. Bereits jetzt erscheint eine Formel für das Phenosafranin besonders beachtenswerth, nach welcher seine Leukoverbindung ein Diamidoderivat des in einer Imidgruppe phenylirten Hydrophenazins,



ist.

Ich habe meine diesbezüglichen Anschauungen am 20. April d. J. in einem Aufsatze: »Zur Frage nach der Constitution der Safranine und verwandter Farbstoffe« in den Verhandlungen des Naturhist.-Med.

---

*) Die Redaction hat zur Veröffentlichung dieser theilweise bereits in einer andern Zeitschrift erschienenen Mittheilung die Genehmigung der Publications-Commission eingeholt; der Abdruck des Aufsatzes ist dadurch verzögert worden. Die Redaction.

[1]) Diese Berichte XIX, 2607.

Vereins zu Heidelberg, N. F., III. Bd., 5. Heft niedergelegt[1]). Ich hatte aber damals aus verschiedenen Gründen davon Abstand genommen, sie schon dem Leserkreis dieser Berichte zu unterbreiten, u. A. deswegen, weil die begonnene, auf den vorigen Seiten kurz skizzirte Untersuchung des Toluylenroths experimentelle Anhaltspunkte zu liefern versprach, und weil der Annahme der betreffenden Formeln noch einzelne Thatsachen entgegen standen und stehen (siehe unten), deren erneute Prüfung zur Zeit von zuständiger, um die Kenntniss der Safraninbildung hochverdienten Seite (von R. Nietzki) vorgenommen wird.

Da indess in dem eben erschienenen Ferienhefte dieser Berichte, S. 2212, von M. Andresen ausführlichere Speculationen über die Constitution des Safranins zur Discussion gestellt werden, welche mit meinen Anschauungen im Wesentlichen übereinstimmen, und da andererseits einige der gewünschten experimentellen Anhaltspunkte nunmehr vorliegen, so erscheint es mir geboten, meine damaligen Ausführungen nunmehr an dieser Stelle theilweise zum Abdruck zu bringen, wobei ich indess ausdrücklich hervorhebe, dass ihre volle Gültigkeit noch von der Lösung der erwähnten, in der Anmerkung S. 2692 näher besprochenen Schwierigkeiten abhängig erscheint.

In dem citirten Aufsatze heisst es Seite 623 ff.:

»Wenn man die seitherigen Ausführungen über die vermuthliche Constitution des Toluylenroths für wahrscheinlich zutreffend erachtet, so wird man auch als einfache Consequenz derselben den weiteren Schritt vom Toluylenroth zu den Safraninen wagen dürfen.

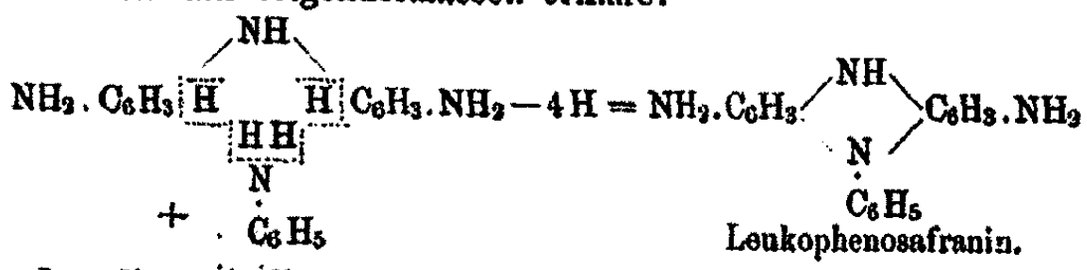
Der einfachste Vertreter der Safraningruppe, dessen Trimethylderivat das gewöhnliche Safranin $C_{21}H_{20}N_4$, HCl darstellt, ist das Phenosafranin $C_{18}H_{14}N_4$, HCl Witt's[2]). Dasselbe enthält im Vergleiche zum einfachsten Toluylenroth, dem Diamidophenazin, $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2 = C_{12}H_{10}N_4$, noch einen weiteren Benzolrest und unterscheidet sich von genannter Verbindung in der Zusammensetzung um C_6H_4, d. h. es leitet sich von ihr durch Austausch von H gegen C_6H_5 ab. Dieser Austausch kann nun nach der Theorie an sehr verschiedenen Orten vor sich gehen. Berücksichtigt man aber die vor drei Jahren von Nietzki mitgetheilten grundlegenden Untersuchungen über Safraninbildung, so gelangt man zu der Folgerung, dass diese Phenylgruppe sich an demjenigen Stickstoffatom befindet, welches die zweitmalige Verbindung der beiden anderen Benzol-

---

[1]) Erschienen im Juli d. J. An der betreffenden Stelle finden sich auch einige Betrachtungen über die voraussichtliche Bedeutung der noch unbekannten Verbindung $C_6H_4{<}^{NH}_{O}{>}C_6H_4$ als Chromogen.

[2]) Vgl. Nietzki, Farbstoffe p. 125 Anm.

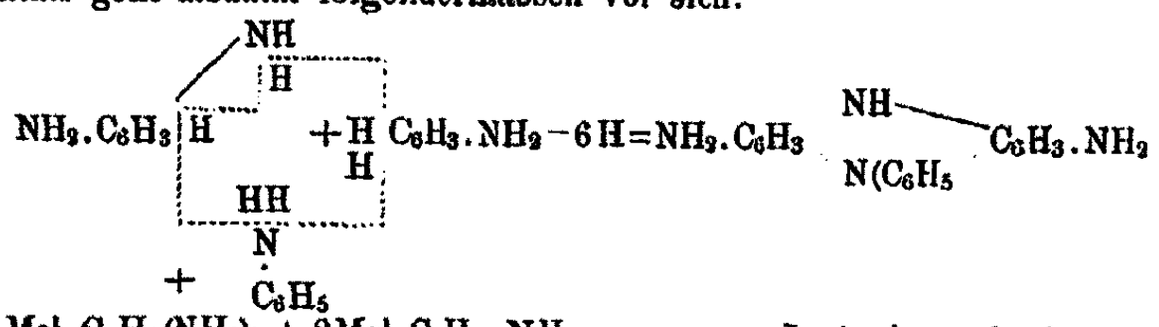
reste übernimmt. Man wird zu dieser Ansicht geführt hauptsächlich durch die wichtige Beobachtung Nietzki's, dass die Indamine Zwischenglieder bei der Safraninbildung sind. So entsteht das Phenosafranin, resp. dessen Leukoverbindung, durch Oxydation eines Gemisches gleicher Moleküle *p*-Diamidodiphenylamin (Leukoindamin) und Anilin, welche Reaction ich mir folgendermassen erkläre:



Leukophenosafranin.

Ist diese Auffassung richtig, so können nur primäre Amine mit Leukoindamin Safranine geben. Dies ist nach Nietzki wirklich der Fall, Mono- und Dimethylanilin geben keine Safranine, hingegen ausser Anilin alle drei Toluidine.

Die gewöhnliche Safraninbildung durch gemeinsame Oxydation von einem Molekül eines Paradiamins mit zwei Molekülen eines Monamins geht alsdann folgendermassen vor sich:



1 Mol. $C_6H_4(NH_2)_2$ + 2 Mol. $C_6H_5.NH_2$ Leukophenosafranin.

Diese Theorie erklärt gleichzeitig in einfachster Weise, warum nach Nietzki bei der Safraninbildung in einem der beiden Monaminmoleküle die Parastellung zum Amidstickstoff nicht besetzt sein darf, dies Monamin hingegen nicht primär zu sein braucht. Sie giebt ferner Rechenschaft davon, dass die Safranine zwei Stickstoffatome in Form von Amidogruppen enthalten (Nietzki, s. a. unten) u. s. f. [1]).

Auch das Leukosafranin zeigt wie das Tolylenroth grosse Analogie mit den Farbstoffen der Methylenblaugruppe:

---

[1]) Nach obiger Theorie sollten die zwei Monoäthylsafranine aus einerseits *p*-Aethylphenylendiamin und Anilin, andrerseits *p*-Phenylendiamin, Anilin und Aethylanilin identisch sein, während W. Schweitzer (Diese Berichte XIX, 150) sie für isomer hält. Das Gleiche sollte von den Diäthylsafraninen gelten, welche einerseits aus Diäthylphenylendiamin und Anilin, andererseits aus *p*-Phenylendiamin, Anilin und Diäthylanilin erhalten worden sind und nach Nietzki (Diese Berichte XVI) nicht identisch sein sollen. Nach des Letzteren mündlicher Mittheilung hat der letztere Punkt und die zweifache Diazotirbarkeit des Safranins ihn abgehalten, für das Phenosafranin die obige Formel, welche auch er für wahrscheinlich hält, anzunehmen.



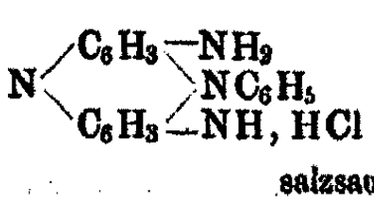
Leukophenosafranin



Leukothionin.

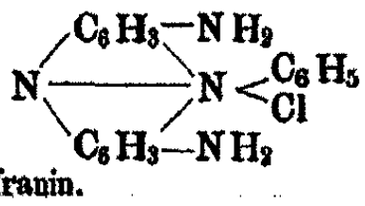
In der That sind sie beide aus dem *p*-Diamidodiphenylamin darstellbar, ersteres durch Erwärmen der wässrigen Lösung mit Anilin, letzteres durch Erhitzen der festen Verbindung mit Schwefel. Es fragt sich nun, wie man sich die Farbstoffe selbst constituirt zu denken hat. Dieselben enthalten nach Nietzki zwei Atome Wasserstoff weniger als die zugehörigen Leukoverbindungen. Welches sind nun die beiden austretenden Wasserstoffatome?

Die Theorie eröffnet hier wesentlich zwei Möglichkeiten, welche durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



I

und

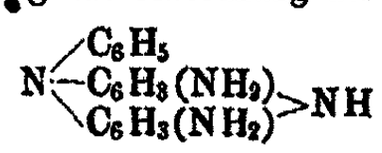


II

salzsaures Phenosafranin.

Zwischen diesen beiden Auffassungen ist zunächst nicht wohl zu entscheiden. Für die Formel II spricht, dass wohl im Safraninfarbstoff zwei intacte Amidogruppen anzunehmen sind, da es nach Nietzki sowohl eine Diazo- wie eine Tetrazoverbindung liefert, und dass das Toluylenroth auch diazotirbar ist; hiernach wäre das Safranin ein eigentliches Phenazinderivat, ein Diamidophenylphenazoniumchlorid, womit seine Nicht-Fällbarkeit durch Alkali auch erklärt wäre. Zu Gunsten der Formel I hingegen könnte angeführt werden die nach ihr vollkommene Analogie unserer Farbstoffe mit denen der Thioningruppe, und die Thatsache, dass auch das Rosanilin, obschon in seinen Salzen eine Imid- und nur zwei Amidgruppen anzunehmen sind, ein Tridiazoderivat zu liefern vermag.

Wenn ich schliesslich auf die dargelegte Safranintheorie nochmals zurückkomme, so geschieht es, um darauf hinzuweisen, dass in ihr die s. Z. von Nietzki ausgesprochene Vermuthung, die Safranine seien Triphenylaminderivate, mit ihren Ausdruck gefunden hat; aber das Leukosafranin ist hiernach kein Triamidotriphenylamin, $N(C_6H_4.NH_2)_3$, für das es auch zwei Wasserstoffatome zu wenig enthält. Hingegen erscheint es nunmehr gleichzeitig auch als Diphenylaminderivat. Es zeigt dies die folgende Anordnung der Formel:



, Leukosafranin.»

570. H. N. Stokes und H. v. Pechmann: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Acetondicarbonsäureäthyläther. Synthese von Pyridinderivaten. [1])

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Acetondicarbonsäure und Ammoniak wirken heftig auf einander ein; die Producte sind nicht isolirt worden. Viel ruhiger verläuft die Einwirkung des Ammoniaks auf den Acetondicarbonsäuräther. Alkoholisches Ammoniak scheint in der Kälte fast wirkungslos zu sein; beim Erhitzen entstehen unter Abspaltung von Kohlensäure Ammoniumcarbamat und andere, nicht untersuchte Producte.

Die Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf den Aether gestaltet sich bedeutend glatter; es entstehen indessen verschiedene Körper je nach den Bedingungen, welche man einhält. Wenn Acetondicarbonsäureäthyläther mit gewöhnlichem wässrigen Ammoniak gemischt und mit Eis gekühlt wird, so bildet sich ein Niederschlag von farblosen Nadeln. Befreit man diese von der Mutterlauge, so erhält man einen Körper, welcher bei niedriger Temperatur, unter 15°, schmilzt und nicht wieder in festen Zustand zurückzuführen ist. Augenscheinlich entsteht derselbe Körper, wenn Ammoniak in den, sei es reinen oder mit gewöhnlichem Aether verdünnten Aether eingeleitet wird; er ist in Aether und Alkohol leicht löslich und zersetzt sich mit Säuren in Ammoniak und Acetondicarbonsäureäther. Die Reaction, welche nicht genauer untersucht wurde, verläuft unter denselben Erscheinungen, welche Collie[2]) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigäther beobachtet hat. Darf man daraus auf eine Analogie der so aus Acetessigäther und Acetondicarbonsäureäther mit Ammoniak entstehenden Producte schliessen, so wäre die Substanz im krystallisirten Zustande als $C(OH)(NH_2)(CH_2.CO_2.C_2H_5)_2$, im flüssigen wasserärmeren als Analogon des »Paraamidoacetessigäthers« aufzufassen.

Eine von der geschilderten verschiedene Verbindung, den in unserer vorläufigen Mittheilung bereits erwähnten

β-Oxyamidoglutaminsäureäther

erhält man bei längerer Einwirkung von sehr concentrirtem wässerigen Ammoniak. Zu seiner Darstellung schichtet man auf 1 Volum reinem, aus der Säure nach bekanntem Verfahren dargestelltem Acetondicarbonsäureäthyläther, welcher sich in einer weithalsigen Flasche

---

[1]) Vorläufige Mittheilung: Diese Berichte XVIII, 2290.

[2]) Liebig's Annalen 226, 298.

befindet und durch eine Kältemischung kühl gehalten wird, vorsichtig 1 Volum in einer Kältemischung gesättigten, wässerigen Ammoniaks. Die Flasche wird dann fest verschlossen und ihr Inhalt gemischt. Scheidet sich die Mischung in zwei Theile, so muss unter Abkühlung noch mehr Ammoniak eingeführt werden, bis völlige Lösung erzielt ist. Krystalle der oben erwähnten leicht schmelzbaren Verbindung scheiden sich hierbei aus, verschwinden aber bald wieder. Nach zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich der Inhalt der Flasche in eine feste Masse grünlicher Krystalle verwandelt. Diese werden auf einem Trichter abgezogen und auf Thonplatten getrocknet. Eine weitere Menge lässt sich erhalten, wenn das stark ammoniakalische Filtrat an freier Luft in flachen Gefässen der Verdunstung überlassen wird. Die braune Masse wäscht man mit Aether und krystallisirt sie unter Vermeidung zu langen Siedens aus Wasser um. Die schneeweisse Substanz wird von der dunkeln fluorescirenden Mutterlauge durch Waschen mit wenig kaltem Wasser befreit und ist dann nahezu rein, wird aber bei langem Aufbewahren braun. Krystallisirt man sie aber zwei oder dreimal aus Wasser um, so ist sie vollkommen rein und kann unbegrenzt lange ohne Veränderung zu erleiden aufbewahrt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der theoretischen.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für die Formel $C_7H_{14}N_2O_4$
C	44.10	44.24	44·21 pCt.
H	7.32	2.35	7.37 »
N	14.52	14.41	14.74 »

Diesen Zahlen und den unten beschriebenen Eigenschaften zufolge haben wir die Verbindung als β-Oxyamidoglutaminsäureäther $C(OH)(NH_2)<\begin{matrix}CH_2\ CO\ NH_2\\CH_2\ CO_2\ C_2H_5\end{matrix}$ angesprochen; die sich dabei aufdrängende Frage, ob der Körper nicht ein Molecül Krystallwasser enthalte und als Analogon des Paramidoacetessigäthers aufzufassen wäre, konnte nicht entschieden werden, da er schon bei gelindem Erhitzen Wasser und Ammoniak zugleich abspaltet.

Die neue Verbindung bildet lange, flache, farblose und biegsame Nadeln. Sie schmilzt bei 86° und giebt höher erhitzt Wasser und Ammoniak ab. Schwer in kaltem Wasser löslich, leicht in heissem und in Alkohol, mässig löslich in heissem Chloroform und schwierig in Aether. Eisenchlorid erzeugt eine tiefrothe Färbung. Ihre wässrige Lösung zersetzt sich langsam, entwickelt Ammoniak, wird gelb und liefert beim Verdunsten eine grünliche in Alkohol unlösliche Substanz. Kalte Alkalien und Alkalicarbonate lösen sie nicht, kalte verdünnte Säuren leicht unter Abspaltung von Ammoniak. Platinchlorid giebt sofort einen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid. Aus der Lö-

sung in verdünnter Salzsäure extrahirt Aether eine geringe Menge eines bei 61° schmelzenden Körpers, welcher sich mit Eisenchlorid purpurn färbt. Fügt man zur sauren Lösung der Verbindung Natriumnitrit im Ueberschuss, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus Alkohol oder Wasser umkrystallisirt schmale gelbe Nadeln bildet; diese schmelzen unter Entbindung von Blausäure bei 178°. Der Niederschlag scheint eine *i*-Nitrosoverbindung zu sein, doch stimmen die wenigen damit ausgeführten Analysen auf keine wahrscheinliche Formel. Der Köper löst sich leicht in Alkali und giebt keine Reaction mit Phenol und Schwefelsäure.

Glutazin.

β-Oxyamidoglutaminsäureäther wird durch kochendes Alkalicarbonat aufgenommen und dabei zum Theil nach der Gleichung

$$C_7H_{14}N_2O_4 = C_5H_6N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$$

in einen neuen Körper verwandelt, welchen wir als Glutazin[1]) bezeichnet haben. Ueber die Natur desselben ist, wie wir in folgendem begründen werden, festgestellt, dass er ein Pyridinderivat und entweder als 1, 5-Dioxy-3-Amidopyridin oder eher als 1, 5-Diketo-3-imidopiperidin aufzufassen ist.

1 Theil Substanz wird mit 1 Theil krystallisirter Soda und 3—4 Theilen Wasser etwa 10 Minuten oder solange gekocht, bis eine Probe nach dem Abkühlen beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe keine Krystalle mehr absetzt. Die erkaltete Flüssigkeit wird nun mit Essigsäure angesäuert und hierdurch die neue Verbindung als nahezu farbloses Pulver niedergeschlagen, welches mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen wird. So bereitet ist sie genügend rein, mag aber noch einmal aus Wasser umkrystallisirt werden. Die Ausbeute beträgt ungefähr 40 pCt. der theoretischen. Der Rest des Aethers scheint eine tiefere Zersetzung erlitten zu haben unter Bildung von Ammoniak und anderer nicht isolirter Producte.

	Gefunden		Ber. auf die Formel $C_5H_6N_2O_2$
C	47.62	47.34	47.62 pCt.
H	4.84	4.77	4.76 »
N	22.68	22.33	22.22 »

Glutazin bildet farblose, rectanguläre Tafeln oder Bündel von zugespitzten Krystallen mit gezähnten Ecken, bisweilen auch salmiakähnliche Aggregate; aus seiner alkalischen Lösung wird es durch vorsichtigen Zusatz von Säuren als schweres sandiges Pulver abgeschieden. Häufig besitzt es eine grünliche oder gelbliche Färbung, welche durch Umkrystallisiren nicht entfernt werden kann. Es schmilzt ungefähr

[1]) Diese Berichte XVIII, 2291.

bei 300° unter völliger Zersetzung und Entwickelung von Ammoniak und hinterlässt eine sehr schwer verbrennliche Kohle. Es ist schwer löslich in kaltem, mässig in heissem Wasser, fast unlöslich in heissem Alkohol und unlöslich in allen anderen neutralen Lösungsmitteln sowie in Essigsäure. Seine Reaction ist sauer. Ammoniak entwickelt sich beim Erhitzen mit concentrirten Alkalien nicht. Lösliche oder unlösliche Carbonate zersetzt es beim Erhitzen und bildet Salze, welche ihrerseits wieder in der Kälte durch Kohlensäure zersetzt werden. Diese Salze zersetzen sich auch langsam an der Luft unter Entstehung einer dunkelgrünen, unlöslichen Substanz, welche von Alkalien mit Purpurfarbe aufgenommen wird. Es besitzt auch basische Eigenschaften, indem es sich in kalten verdünnten Mineralsäuren ohne Zersetzung auflöst. Beim Erhitzen in salpetersaurer Lösung wird es oxydirt; durch Salzsäure oder Schwefelsäure tritt Zersetzung ein, es bildet sich Ammoniak und mit dem ersteren leicht Trioxypyridin, mit dem letzteren Trioxypyridinanhydrid (s. u.). Seine neutrale Lösung giebt in der Kälte mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, welche beim Erwärmen dunkelgrün wird, ohne sich zu trüben, was charakteristisch ist. Beim Destilliren über Zinkstaub konnte kein Pyridin erhalten werden.

Das Chlorhydrat lässt sich beim Auflösen des Körpers in kalter concentrirter Salzsäure erhalten. Es krystallisirt alsbald in farblosen Prismen, welche, leicht löslich in Alkohol, durch Wasser zersetzt werden, auch wenn dieses einen Ueberschuss von Säure enthält.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_6N_2O_2$, $HCl + H_2O$.
Cl	19.54	19.67 pCt.

Das Salz hält sich unverändert an der Luft oder im Vacuum über Schwefelsäure. Das Krystallwasser entweicht bei 100°, wobei theilweise Zersetzung eintritt unter Bildung von Ammoniumchlorid und anderen Producten.

Das Sulfat bildet farblose Prismen, mässig löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser.

Natrium-, Ammonium- und Baryumsalz sind äusserst leicht in Wasser löslich und werden an der Luft bald grün. Das Ammoniumsalz giebt beim Sieden oder Verdunsten seiner Lösung alles Ammoniak ab. Das Silbersalz, erhalten durch Fällung einer Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat, bildet farblose Blättchen, die viel Krystallwasser enthalten, welches sie über Schwefelsäure verlieren. Am Licht oder beim Erhitzen färbt es sich dunkel.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5O_2N_2Ag$
Ag	44.61	46.35 pCt.

Einwirkung von Brom auf Glutazin.

Mit Bromwasser giebt Glutazin eine sehr charakteristische Reaction. Fügt man wenig Bromwasser zu einer Auflösung in verdünnter Salzsäure, so fällt alsbald ein gelber krystallinischer Niederschlag zu Boden, welcher beim schwachen Erwärmen dunkelgrün wird. Auch an der Luft wird die gelbe Substanz schnell grün. Sie ist in kaltem Alkali löslich und krystallisirt bei Zugabe von Essigsäure in gelben Prismen. In siedendem Alkohol ist sie löslich; von Wasser, Säuren oder Alkohol wird sie nicht aufgenommen. Beim Erwärmen mit Zinnchlorür wird sie augenblicklich reducirt unter Bildung eines unlöslichen gelben Körpers, welcher beim Erwärmen mit Bromwasser wieder grün wird.

Pentabromacetylacetamid. Wird zu der sauren Auflösung des Glutazins Bromwasser im Ueberschuss oder solange gegeben, bis keine Entfärbung mehr statt hat, so löst sich der ursprünglich entstehende gelbe Körper wieder auf und in kurzer Zeit erfüllt sich die Lösung mit farblosen Nadeln. Diese wurden einigemal aus Chloroform umkrystallisirt und analysirt. Glutazin und Trioxypyridin, (s. u.) können auf diese Weise selbst in ganz verdünnter Lösung entdeckt werden.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_2Br_5NO_2$
C	9.81		9.68 pCt.
H	0.56		0.40 »
N	3.34	3.34	2.82 »
Br	81.99	79.82	80.64 »

Die Unbeständigkeit der Substanz macht es schwierig, sie in genügender Reinheit für die Analyse zu erhalten. Indessen beweisen ihre Zersetzungen unzweifelhaft die Richtigkeit der Formel $C_4H_2Br_5NO_2$. Sie bildet schöne farblose Nadeln oder Prismen. Ihr Schmelzpunkt ist in Folge ihrer Unbeständigkeit schwer constant zu erhalten, in den günstigsten Fällen lag er bei 148°, häufig aber weit niedriger. Höher erhitzt spaltet sie Brom und Bromwasserstoff ab. Unlöslich in kaltem Wasser löst sie sich leicht in Alkohol, welcher sie beim Erhitzen langsam zersetzt. Auch in Aether und Eisessig ist sie leicht löslich, mässig in kaltem, leicht in heissem Benzol, mässig in heissem Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Durch Alkalien wird sie sofort zersetzt, ist aber unlöslich in kalten verdünnten Säuren. Am besten lässt sie sich aus heissem Chloroform umkrystallisiren; aber auch diese Lösung zersetzt sich bald unter Entwicklung von Brom. Ihre Natur erklärt sich aus ihrer Zersetzung durch Wasser und alkoholisches Ammoniak.

Dibromacetamid. Die Substanz wurde mit Wasser in einer Flasche mit Rückflusskühler erhitzt, während ein Strom von kohlensäurefreier Luft hindurch ging, welche hierauf eine mit Barytwasser beschickte

Flasche durchstrich. Bei beginnendem Sieden erschienen Oeltropfen auf der Flüssigkeit und es zeigte sich Baryumcarbonat in der Barytflasche. Nach 8—10 Minuten währendem Sieden wurde das Oel in der Flasche abgezogen. Es besass den Geruch und Siedepunkt des Bromoforms und gab mit Anilin Isonitrilreaction. Beim Concentriren der wässrigen Flüssigkeit setzten sich Krystalle ab, welche nach dem Umkrystallisiren bei 154° schmolzen und die Eigenschaften des Dibromacetamids zeigten.

	Gefunden	Ber. für $CHBr_2CONH_2$
C	11.42	11.06 pCt.
H	1.48	1.38 »
N	6.80	6.54 »

Dibromacetamid sublimirt leicht ohne Zersetzung.

Dibrommalonamid. Der Körper $C_4H_2Br_2NO_2$ zersetzt sich in ähnlichem Sinne, wenn man ihn mit alkoholischem Ammoniak eine Minute kocht. Beim Erkalten scheiden sich Krystalle ab, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol Octaëder bilden. Sie schmelzen bei 200.5° und ihre Eigenschaften stimmen auf die Beschreibung des Dibrommalonamids[1]), mit Ausnahme des Schmelzpunktes, der für letztere Verbindung zu 206° angegeben wird. Die Ausbeute ist eine gute.

	Gefunden		Ber. für $CBr_2(CONH_2)_2$
C	14.42	13.96	13.85 pCt.
H	1.70	1.66	1.54 »
N	11.09		10.75 »

Es möge hier erwähnt werden, dass Dibrommalonamid einen höchst unangenehmen, süsslichen Geschmack besitzt, welcher im Munde und Halse Hustenreiz verursacht.

Die Lösung des alkoholischen Ammoniaks enthielt Bromoform und eine geringe Menge eines bei 100—103° schmelzenden Körpers.

Diese Zersetzungen des Körpers $C_4H_2Br_2NO_2$ sind leicht verständlich, wenn man ihn als das Amid der Pentabromacetessigsäure (Pentabromacetylacetamid), $CBr_3.CO.CBr_2.CONH_2$, betrachtet. Sie gestalten sich entsprechend den folgenden Gleichungen:

I. mit Wasser:

$$\begin{matrix} CBr_3. & CO. & CBr_2.CONH_2 \\ H- & -O- & -H \end{matrix} = CHBr_3 + CO_2 + CHBr_2.CONH_2,$$

II. mit alkoholischem Ammoniak:

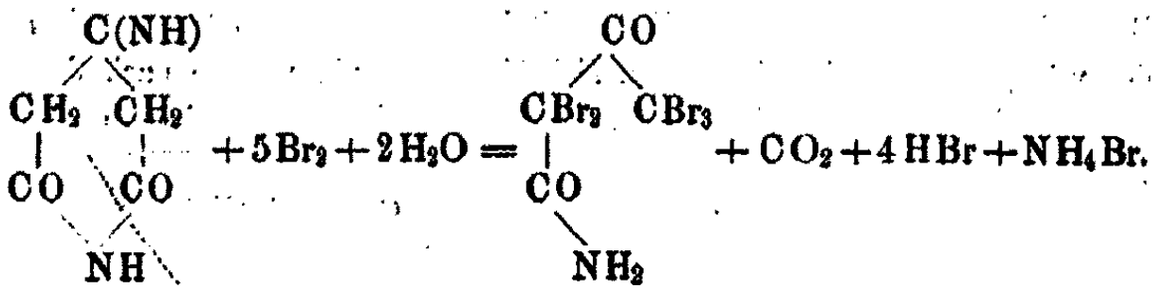
$$\begin{matrix} CBr_3. & CO.CBr_2.CONH_2 \\ H & NH_2 \end{matrix} = CHBr_3 + CBr_2{<}\begin{matrix} CONH_2 \\ CONH_2 \end{matrix}.$$

Die Einwirkung von wässrigem Ammoniak, die nach anderer Richtung verläuft, wurde nicht näher untersucht.

---

[1]) Freund, Diese Berichte XVII, 783.

Die Bildung von Pentabromacetylacetamid aus Glutazin erfolgt unter Sprengung des Pyridinringes und wird durch folgende Gleichung, worin das Glutazin als Imidodiketopiperidin aufgefasst ist, veranschaulicht:



Es mag hier schon erwähnt werden, dass das aus Glutazin durch Ersatz der ausserhalb des Ringes stehenden Imidogruppe durch Sauerstoff entstehende, unten beschriebene Trioxypyridin unter den entsprechenden Bedingungen, wie nicht anders zu erwarten, ebenfalls Pentabromacetylacetamid liefert.

Acetylchlorid und Glutazin.

Beide Körper wirken leicht auf einander ein, am besten beim Erhitzen in einer geschlossenen Röhre auf 100—120°. Beim Oeffnen entweicht kein Gas, auch ist in dem Ueberschuss des Reagens Nichts aufgelöst. Das Product der Reaktion ist eine farblose, krystallinische Substanz, welche grösstentheils aus dem Chlorhydrat des Monoacetylglutazins besteht. Es kann nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisirt werden; zur Analyse wurde es bei 120° getrocknet.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2$, HCl
C	40.10	41.14	41.08 pCt.
H	4.74	4.80	4.40 »
N	12.48	—	13.69 »

Das Salz ist in Alkohol leicht löslich, wird aber durch Wasser zersetzt. Die freie Acetylverbindung wird durch Umsetzung des obigen Salzes mit Natriumacetat und Umkrystallisiren aus Wasser erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_5(C_2H_3O)N_2O_2$
C	49.58	50.00 pCt.
H	4.96	4.76 »
N	16.42	16.67 »

Monoacetylglutazin ist dem Glutazin überaus ähnlich, indessen etwas weniger in Wasser und etwas mehr in Alkohol löslich. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Tafeln, welche im reinen Zustande farblos sind, aber gewöhnlich einen Stich ins Grünliche besitzen. Es beginnt etwa bei 230° zu dunkeln und schmilzt bei 285—290°. Seine Auflösung erzeugt mit Eisenchlorid in der Kälte keine oder doch nur eine schwache Braunfärbung, beim Erhitzen

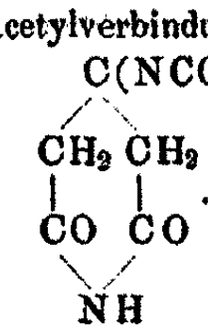
ein glänzendes Violett. Es ist schwer in Säuren, leicht in Alkalien löslich. Auf Hydroxylamin reagirt es nicht. Es ist eine einbasische Säure. Das Ammoniumsalz krystallisirt aus seiner Lösung in überschüssigem, warmem Ammoniak in durchscheinenden sechsseitigen Platten, welche in kaltem Wasser mässig löslich, unlöslich aber in Alkohol sind und beim schwachen Erwärmen Wasser und Ammoniak abspalten.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_4(C_2H_3O)(NH_4)N_2O_3 + H_2O$
C	41.86	41.38 pCt.
H	6.66	6.40 »
N	20.56	20.69 »

Das Silbersalz ist unlöslich und unbeständig.

Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

Die vorliegenden Eigenschaften der beschriebenen Verbindung gestatten noch keinen einwandfreien Schluss auf die Stellung der Acetylgruppe. Fasst man das Glutazin wieder als Diketoimidopiperidin auf, so ist die Acetylverbindung am wahrscheinlichsten Diketoacetyl-



imidopiperidin . Dafür spricht die Thatsache, dass Bromwasser damit keine gefärbte Verbindung giebt wie mit Glutazin, sondern direct Pentabromacetylacetamid, sowie ferner ihre Indifferenz gegen Hydroxylamin im Gegensatz zu Glutazin (s. u.) und ihre Eigenschaft, ein Ammoniumsalz mit nur einer NH_4-gruppe (in der Imidogruppe) zu liefern. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid scheint sich ein höher acetylirtes Product zu bilden, welches beim Eindampfen als Syrup zurückbleibt; durch Alkali wird es sofort zersetzt unter Rückbildung der Monacetylverbindung.

Einwirkung von Säuren auf Glutazin.

Während schwache Säuren, wie Essigsäure, ohne Wirkung auf Glutazin sind, wird es durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxypyridin $C_5H_5O_3N$, durch kochende verdünnte Schwefelsäure in Trioxypyridinanhydrid $C_{10}H_8O_5N_2$ übergeführt. Starke Salpetersäure oxydirt es in der Kälte, verdünnte beim Erwärmen.

1. 3. 5-Trioxypyridin.

Durch 3—4 Minuten dauerndes Kochen mit concentrirter oder mässig verdünnter Salzsäure zersetzt sich Glutazin vollständig nach der Gleichung:

$$C_5H_6O_2N_2 + HCl + H_2O = C_5H_5O_3N + NH_4Cl.$$

Eine Bestimmung des gebildeten Ammoniaks zeigte, dass es die Hälfte des Gesammtstickstoffs der Substanz enthielt.

	Gefunden	Berechnet für 1 Atom N	Berechnet für 2 Atome N
N	10.71	11.11	22.22

Die Isolirung des neuen Körpers, welche einige Schwierigkeiten bietet, wurde schliesslich nach folgender Methode vorgenommen. Glutazin wird mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure 3—4 Minuten hindurch gekocht und die Lösung so schnell wie möglich auf dem Wasserbade auf grossen Uhrgläsern zur Trockne eingedampft. Die Substanzmenge für jedes Uhrglas darf zwei Gramm nicht übersteigen, da im andern Falle das Eindampfen zu lange dauert und secundäre Producte entstehen, welche später nicht mehr entfernt werden können. Der Inhalt der Uhrgläser wird solange umgerührt bis er völlig trocken ist, pulverisirt und mit kaltem absoluten Alkohol überschichtet, welcher das Trioxypyridinchlorhydrat leicht löst, das Ammoniumchlorid aber ungelöst lässt. Das alkoholische Filtrat wird nun auf dem Wasserbade in kleinen Portionen eingedampft. Auch diese Operation muss so schnell wie möglich ausgeführt werden, um die Bildung weiterer Zersetzungsproducte zu verhindern. Der dicke Syrup wird dann mit wenig Wasser vermischt (dem zweifachen des angewandten Gewichts von Glutazin) und eine Lösung von festem Aetznatron (0.3 g für jedes Gramm Glutazin) in dem doppelten Gewicht Wasser unter Abkühlung hinzugefügt. Diese vermag gerade das Chlorhydrat zu zersetzen, ohne Abscheidung von Kochsalz zu veranlassen und ohne dass zu viel Trioxypyridin in Lösung bleibt. Alsbald verwandelt sich die Flüssigkeit in ein Haufwerk von Krystallen, welche abgesaugt, zwischen porösen Platten gepresst, auf einer anderen Platte mit wenig Wasser gewaschen und darauf getrocknet werden. Das Product ist gelblich und darf beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen.

	Gefunden [1]		Berechnet für $C_5H_5O_3N$
C	46.37	47.00	47.24 pCt.
H	4.23	4.36	3.94 »
N	10.54	10.81	11.02 »

1. 3. 5-Trioxypyridin ist so bereitet ein schweres, gelbliches sandiges Pulver, welches aus mikroskopischen Prismen oder Nadeln besteht. Erhitzt man es auf etwa 100° so wird es langsam tiefer gelb und schwillt bei 220—230° auf, wobei es Wasser abspaltet und orangefarben wird. Im trocknen Zustande ist es beständig, im

[1]) Die Analyse wurde mit Substanz ausgeführt, welche nicht völlig frei von unorganischer Materie war.

feuchten und besonders wenn es in Lösung erhitzt wird, verändert es sich aber sehr schnell. Mässig ist es löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser und unlöslich in allen anderen neutralen Lösungsmitteln. Es scheidet sich aus seiner concentrirten wässrigen Lösung kaum wieder ab und kann auf diesem Wege nicht gereinigt werden. Beim Verdampfen bleibt eine bräunliche Masse zurück, welche unveränderte Substanz, das Anhydrid $C_{10}H_8O_5N_2$ und andere Körper enthält. Mit Eisenchlorid giebt es eine tiefrothe Färbung, welche beim Stehen oder Erwärmen gelb wird. Baryumchlorid und Ammoniak erzeugen keinen Niederschlag. Diese beiden Reactionen unterscheiden es von dem Trioxypyridin von Ost[1]), der Pyromekazonsäure, welche mit Eisenchlorid eine indigoblaue Färbung zeigt und mit Baryumchlorid und Ammoniak eine blaue Fällung giebt.

Bromwasser veranlasst selbst im Ueberschuss zugefügt keinen Niederschlag, da sich hierbei wie aus Glutazin Pentabromacetylacetamid bildet. Trioxypyridin besitzt stark saure Reaction und zersetzt Carbonate in der Kälte. Seine Salze werden durch Kohlensäure nicht zersetzt. Es scheint nur einbasisch zu sein. Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich in Wasser und ihre Lösungen färben sich an der Luft schnell dunkelgrün.

Das Ammoniumsalz, durch Eindampfen seiner ammoniakalischen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhalten, bildet dicke Prismen, die nicht farblos gewonnen werden konnten.

Das Baryumsalz wurde nur in Lösung erhalten und durch Auflösen einer bekannten Menge von Trioxypyridin in Barytwasser, Fällung des Ueberschusses von letzterer durch Kohlensäure und Bestimmung des Baryums im Filtrat analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_4O_3N)_2Ba$
Ba	36.02	35.22 pCt.

Das Chlorhydrat bildet leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln und verwandelt sich beim Eindampfen in übelriechende, undefinirte Producte.

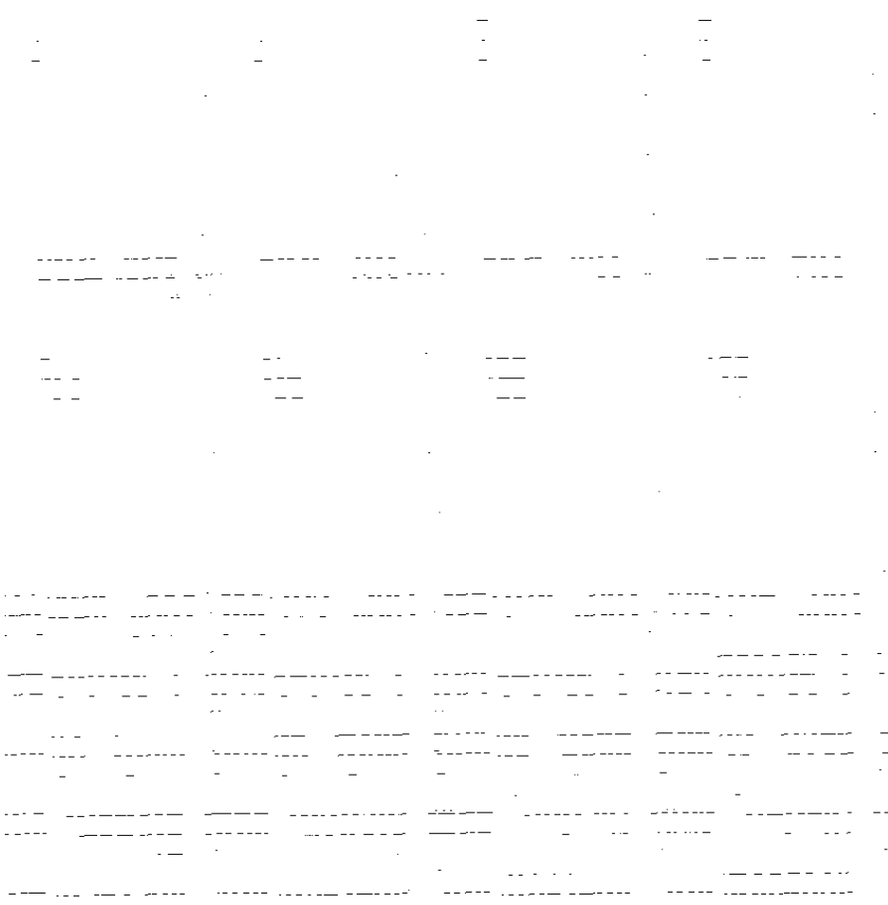
Erhitzt man Trioxypyridin mit Zinkstaub, so verkohlt es fast gänzlich, indessen konnte etwas Pyridin erhalten werden, erkennbar an seinem Geruch; es genügte aber seine Menge nicht, um es zur Analyse zu reinigen.

Verhalten von Glutazin und Trioxypyridin gegen Hydroxylamin.

Erwärmt man Trioxypyridin mit Hydroxylaminchlorhydrat, so wird ein Sauerstoffatom des ersteren durch die Oximidogruppe vertreten unter Bildung eines Monoxims nach der Gleichung:

$$C_5H_5NO_3 + NH_3O = C_5H_5NO_2(NOH) + H_2O.$$

[1]) Journ. für pract. Chemie [2] 19, 204; 27, 258.





Trioxypyridinanhydrid.

Dies ist das Hauptproduct der Zersetzung des Glutazins durch kochende verdünnte Schwefelsäure. Am besten lässt es sich als saures Baryumsalz isoliren. Es ist sehr beständig und kann in einer Operation in jeder beliebigen Menge gewonnen werden. Zu diesem Zwecke wird Glutazin vier Minuten mit 20 Theilen 10procentiger Schwefelsäure gekocht, die heisse Lösung mit concentrirtem Barytwasser übersättigt, vom Baryumsulfat abfiltrirt und bis zur völligen Entfernung des Ammoniaks gekocht, was in einer Flasche vorgenommen werden muss, da sonst theilweise Oxydation eintritt. Die das neutrale Baryumsalz enthaltende Lösung wird mit Essigsäure schwach angesäuert, wodurch die Bildung eines sauren Salzes veranlasst wird, welches sich nach mehrstündigem Stehen krystallinisch abscheidet. Das Product wird durch zweimaliges Auflösen in Barytwasser und Niederschlagen mit Essigsäure gereinigt. Durch dieses Verfahren gewinnt man ein saures Baryumsalz in Form eines gelben Pulvers oder, wenn aus verdünnten Lösungen gewonnen, schmaler gelber Prismen. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Durch starke Säuren wird es zersetzt, nicht aber durch Essigsäure. Es löst sich in Alkalien. Es enthält 4 Moleküle Krystallwasser, von welchem 2 Moleküle über Schwefelsäure oder bei 100° entweichen, die anderen verliert es erst beim Erhitzen auf 180°.

	Gefunden			Berechnet für $(C_{10}H_7O_5N_3)_2Ba + 4H_2O$
$2H_2O$	5.37	5.33	5.38	5.30 pCt.
$2H_2O$	—	5.38	—	5.30 »
Ba	20.04	20.14	—	20.18 »
N	8.14	—	—	8.25 »

Um das Anhydrid zu isoliren, wird das saure Baryumsalz mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure gekocht und auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, dann von Neuem mit concentrirter Säure befeuchtet und getrocknet. Den so gewonnenen Rückstand überschichtet mit absolutem Alkohol, welcher das Chlorhydrat auflöst und das Baryumchlorid ungelöst lässt. Die alkoholische Lösung wird eingedunstet, etwas Wasser hinzugefügt und von Neuem eingedampft, welche Operation man drei bis viermal oder so oft wiederholt, bis keine Salzsäure mehr abgegeben wird. Der krystallinische Rückstand wird schliesslich mit etwas Wasser aufgekocht, welches eine grünliche Substanz auflöst.

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_8O_5N_2$
C	50.05	50.62	50.85 pCt.
H	3.56	3.73	3.39 »
N	11.86	11.98	11.86 »

Trioxypyridinanhydrid besteht aus einer losen Masse fleischfarbener mikroskopischer Prismen. Es ist sehr beständig und schmilzt

erst bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Langsam löslich in siedendem Wasser, unlöslich in anderen neutralen Lösungsmitteln und in Eisessig. Leicht löslich ist es nur in einem Ueberschuss von Alkali oder in Barytwasser und zersetzt lösliche Carbonate in der Kälte. In concentrirter Salzsäure löst es sich schwierig unter Bildung des Chlorhydrats, welches in Alkohol löslich ist und in Nadeln krystallisirt, aber durch Wasser unter Bildung einer Gallerte zersetzt wird, welche ihre gesammte Säure beim Eindampfen verliert und das Anhydrid in krystallinischer Form zurücklässt. Das Sulfat besteht ebenfalls aus durch Wasser zersetzlichen Nadeln. Seine Neigung zu gelatiniren ist sehr gross, es verdankt diese Eigenschaft der Gegenwart eigener oder fremder Salze, welche entfernt werden müssen, bevor es krystallisiren kann. Im reinen Zustande gelatinirt es nicht, sondern scheidet sich aus seiner Lösung in heissem Wasser in schmalen Prismen aus. Selbst bei langem Stehen geht die Gallerte nicht in den krystallinischen Zustand über. Bisweilen fiel die Substanz nur theilweise als amorphe flockige Masse aus.

Das saure Natriumsalz bildet gelbe Prismen, welche bedeutend leichter löslich sind, als das entsprechende Baryumsalz.

Das saure Ammoniumsalz ist ebenfalls gelb und in kaltem Wasser schwer löslich.

Das saure Silbersalz ist unlöslich. Keines von diesen Salzen wird durch Essigsäure zersetzt.

Die neutralen alkalischen und erdalkalischen Salze besitzen die Formel $C_{10}H_6O_5N_2M_2'$ und $C_{10}H_6O_5N_2M''$; sie sind in Wasser leicht löslich und ihre Lösungen oxydiren sich allmählich an der Luft. Durch Kohlensäure werden sie nicht zersetzt; Essigsäure verwandelt sie in saure Salze.

Das neutrale Baryumsalz ist schwer in fester Form rein zu erhalten. Seine durch Auflösen einer bekannten Menge von Anhydrid in Barytwasser, Niederschlagen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Bestimmung des Baryums im Filtrat ausgeführte Analyse lieferte die folgenden Resultate:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8O_5N_2Ba$
Ba	36.93	36.81 pCt.

Das neutrale Silbersalz ist unlöslich.

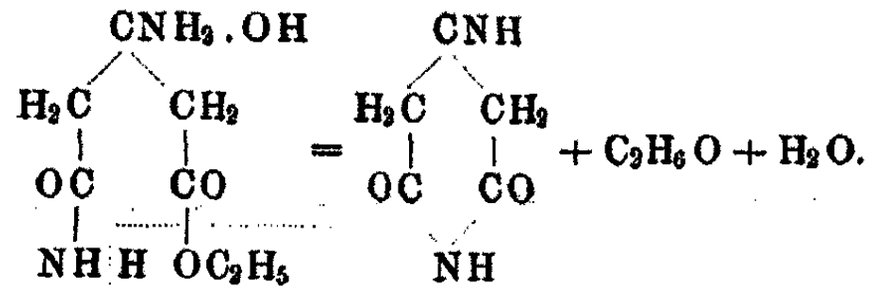
Mit anderen Metallen konnten keine Salze erhalten werden.

Trioxypyridinanhydrid reagirt unter keinen Umständen mit Hydroxylamin. Auch kann durch Schmelzen mit Ammoniumacetat keine Imidgruppe eingeführt werden. Es veranlasst dieses nur die Bildung des sauren Ammoniumsalzes. Phenylhydrazin wirkt ebenfalls nicht in der Kälte; beim Erhitzen wurde eine in Alkali lösliche rothe Substanz erhalten. Bromwasser erzeugt einen Niederschlag von fleisch-

farbenen Nadeln, welche durch siedendes Wasser nicht zersetzt werden. Das Anhydrid kann durch Kochen mit Säuren oder Alkalien nicht in Trioxypyridin übergeführt werden, verwandelt sich aber leicht in das letztere beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung.

Zur Constitution des Glutazins und Trioxypyridins.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche lassen es als zweifellos erscheinen, dass im Glutazin und dem nahe verwandten Trioxypyridin wirkliche Pyridinverbindungen vorliegen. Man wird anzunehmen haben, dass die Ringbildung bei der Abspaltung von Alkohol aus dem β-Oxyamidoglutaminsäureäther nach einem Process stattfindet, welcher sich wie folgt formuliren lässt:



Diese Formel für das Glutazin, in welcher es als das Imid der β-Imidoglutarsäure erscheint, hat noch manches Hypothetische. Es ist noch unentschieden, ob die Sauerstoffe sich in Keton- oder in Hydroxylgruppen befinden, ob die ausserhalb des Ringes stehende stickstoffhaltige Gruppe Imid oder Amid ist. Das Verhalten gegen salpetrige Säure, welches noch nicht untersucht ist, wird vielleicht Aufschluss darüber geben. Wohl aber darf man durch die Bildungsweise des Glutazins als festgestellt betrachten, dass der Stickstoff des Pyridinringes die Parastellung zur stickstoffhaltigen Seitenkette und die Orthostellung zu den beiden Sauerstoffen einnehme. Es knüpft sich daran die Folgerung, dass im Trioxypyridin die drei Sauerstoffatome symmetrisch gegen einander und gegen den Stickstoff gelagert sind, während es wieder zweifelhaft erscheint, ob sie in Keton- oder Hydroxylgruppen enthalten sind.

Für die richtige Auffassung des symmetrischen Trioxypyridins ist es von Interesse, dasselbe mit dem Phloroglucin zu vergleichen, dessen drei Sauerstoffatome dieselbe relative Stellung einnehmen; es zeigen sich dann so viele Analogien, dass man das Trioxypyridin als das Phloroglucin der Pyridinreihe bezeichnen könnte.

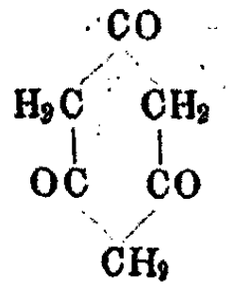
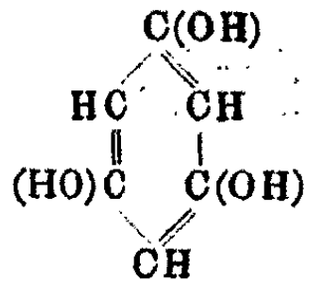
Die mittels Brom und Wasser erfolgende Bildung von Dibromacetamid aus Trioxypyridin erinnert an die Verwandlung des Phloroglucins in Dichloressigsäure unter der Einwirkung von Chlor[1]).

---

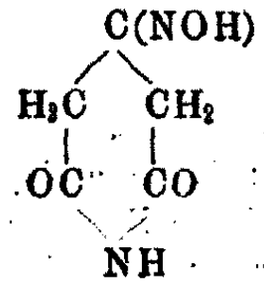
[1]) Hlasiwetz und Habermann, Ann. Chem. Pharm. 155, 132.

In der Fähigkeit der Anhydridbildung, in dem Verhalten gegen Hydroxylamin und Ammoniak sind beide Körper analog. Ammoniak regenerirt aus Trioxypyridin das Glutazin und verwandelt Phloroglucin in Phloramin.

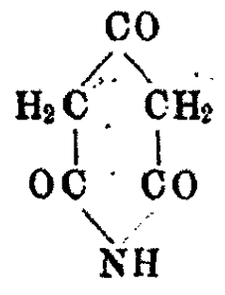
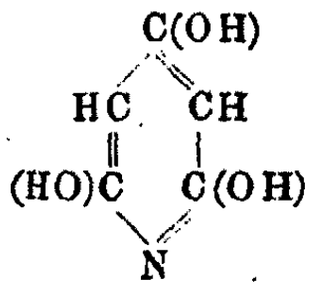
Gegen Hydroxylamin reagirt Phloroglucin nach den neuesten Untersuchungen v. Baeyer's[1]) wie ein Triketon, indem es ein Trioxim liefert, während es durch die Mehrzahl seiner Reactionen als ein ächtes Phenol charakterisirt ist. v. Baeyer zieht aus diesem merkwürdigen Verhalten den Schluss, dass das Phloroglucin in zwei leicht in einander übergehenden Formen, als secundäres und als tertiäres Phloroglucin auftritt.

Das Trioxypyridin besitzt ähnliche Eigenschaften. Es zeigt einerseits das Verhalten eines Ketons, indem es mit Hydroxylamin ein



Monoxim, giebt, andererseits den Charakter eines Phenols; denn aus seiner Fähigkeit, ein Anhydrid zu bilden, welches die ursprüngliche Reactionsfähigkeit gegen Hydroxylamin und Ammoniumacetat verloren hat, folgt, dass das in der Parastellung zum Stickstoff befindliche Sauerstoffatom auch in Form der Hydroxylgruppe auftreten kann, die Anhydridbildung vermittelt und dadurch seine Reactionsfähigkeit gegen die genannten Körper verliert. Diese Thatsachen, im Verein mit den Erfahrungen, welche beim Carbostyril, 1-Oxypyridin, und ähnlichen Verbindungen bezüglich der Labilität der die Orthostellung zum Stickstoff einnehmenden sauerstoffhaltigen Gruppen gemacht worden sind, drängen zu der Annahme, dass das Trioxypyridin analog dem Phloroglucin in zwei isomeren Formen, einer secundären und einer tertiären,

[1]) Diese Berichte XIX, 159.

fungiren kann. Ob man aus der Wahrscheinlichkeit, dass im freien Phloroglucin der tertiäre Ring vorhanden ist, auf eine analoge Atomverkettung im freien Trioxypyridin schliessen darf, erscheint zweifelhaft, und zwar um so mehr, als wir über die Natur seiner die Orthostellung zum Stickstoff einnehmenden Sauerstoffatome keine experimentellen Erfahrungen gemacht haben. Aus diesem Grunde soll die Frage nach der Constitution des Trioxypyridins durch obige Formeln, welche lange nicht alle Möglichkeiten ausdrücken, keineswegs präjudicirt werden. Indessen ist es zweifellos, dass im Trioxypyridinanhydrid, $\begin{matrix}C_5H_4NO_2\\C_5H_4NO_2\end{matrix}\!>\!O$, zwei in der Parastellung zum Stickstoff befindliche Hydroxyle die Anhydridbildung vermitteln und dadurch die Labilität einbüssen, welche sie im freien Zustande gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Ammoniumacetat an den Tag legen.

Wir machen schliesslich noch auf die Eigenthümlichkeiten aufmerksam, welche die beschriebenen Verbindungen bei der Salzbildung äussern. Es ist auffallend, dass von Trioxypyridin, Glutazin und dessen Acetylderivat keine Salze mit mehr als einem, von Trioxypyridinanhydrid keines mit mehr als zwei Metallatomen gewonnen werden konnte. Bei der Beschreibung des Acetylglutazins haben wir diese Eigenschaft zu Gunsten einer im Pyridinringe vorhandenen Imidogruppe mit sauren Eigenschaften zu deuten gesucht. Versuche, die angeregten Constitutionsfragen durch die Darstellung von Alkylderivaten zu beantworten, haben noch keine verwerthbaren Resultate geliefert. Die angeführten Ansichten über die Natur der beschriebenen Verbindungen geben wir mit allem Vorbehalt, welchen unsere unvollendeten Versuche auflegen.

Von den 6 möglichen, durch die Stellung der Sauerstoffatome unterschiedenen Trioxypyridinen, welche die Theorie andeutet, ist ausser dem 1. 3. 5-Trioxypyridin bis jetzt nur eines bekannt, welches von Ost[1]) entdeckt und als Pyromekazonsäure beschrieben ist. Die Analogie dieser Verbindung mit dem Hydrochinon, namentlich ihre Fähigkeit, ein Chinon, das Pyromekazon, zu liefern, einerseits und ihre Umwandlung in 3-Oxypyridin anderseits lassen sie als ein Oxyhydrochinon des Pyridins und zwar als das 1. 3. 4-Trioxypyridin erscheinen.

Chlorderivate des Glutazins.

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Glutazin lassen sich, wie wir schon vorläufig mitgetheilt haben[2]), mindestens

[1]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 19, 203; 27, 258.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2291.

vier wohlcharakterisirte Producte gewinnen, welche wir, ohne damit über ihre Constitution und insbesondere die Existenz einer Amidogruppe entscheiden zu wollen, bezeichnen als

1. Dichlordioxyamidopyridin . . $C_5N_2H_4Cl_2O_2$.
2. Trichloroxyamidopyridin . . . $C_5N_2H_3Cl_3O$.
3. Trichloramidopyridin . . . . $C_5N_2H_3Cl_3$.
4. Tetrachloramidopyridin . . . $C_5N_2H_2Cl_4$.

Unter den innegehaltenen Bedingungen bilden sich 2 und 4 in überwiegenden und zwar nahezu gleichen, 1 und 3 dagegen in sehr geringen Mengen, Monochloroxyamidopyridin oder Dichloramidopyridin konnten nicht erhalten werden. Ein Versuch sie durch Anwendung von Phosphortrichlorid zu gewinnen führte ebenfalls zu keinem Resultat.

Glutazin wird mit Phosphoroxychlorid zu einer dünnen Paste angerührt und die 6—7 fache Menge Phosphorpentachlorid nach und nach zugegeben. Wenn die Reaction nachlässt, wird die mit Rückflusskühler versehene Flasche im Oelbade 2 bis 3 Stunden oder so lange erhitzt, bis der Inhalt eine nahezu klare Flüssigkeit bildet. Das Oxychlorid und unverändertes Pentachlorid werden dann abdestillirt, bis der Rückstand nahezu fest geworden ist und die Temperatur des Oelbades ungefähr 200° beträgt. Darauf fügt man Wasser unter Abkühlung hinzu und lässt stehen, bis alles rückständige Oxychlorid zersetzt ist. Trichloroxyamido- und Tetrachloramidopyridin bleiben dann meistens im unlöslichen Rückstande und werden durch Kochen mit verdünntem Alkali von einander getrennt, welches nur das erstere auflöst, und durch Ansäuern gefällt werden kann. Beide werden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das saure Filtrat von dem ursprünglichen Gemisch lässt nach dem Alkalischmachen Trichloramidopyridin fallen, das aus viel heissem Wasser umkrystallisirt wird. Das alkalische Filtrat giebt beim Ansäuern mit Essigsäure Nadeln, welche entweder aus Dichlordioxyamidopyridin allein bestehen, das aus Wasser umkrystallisirt wird, oder aus einem Gemisch von diesem und Trichloroxyamidopyridin, welche von einander durch verdünnte Salzsäure getrennt werden können, worin ersteres löslicher ist.

2.4-Dichlor-1.5-dioxy-3-amidopyridin, $C_5N_2H_4Cl_2O_2$. (Dichlorglutazin).

	Gefunden	Ber. für obige Formel
Cl	35.79	36.41 pCt.
N	14.36	14.36 »

Der Körper bildet aus Wasser umkrystallisirt kurze, flache, farblose Nadeln, die unter Zersetzung bei 241.5° schmelzen. Er ist schwer in heissem Wasser und Alkohol löslich, leicht in Alkalien und ver-

dünnter Salzsäure. Langsam entfärbt er Bromwasser unter Bildung eines Niederschlages, der aus sternförmig gruppirten, farblosen Krystallen besteht. Er ist in siedendem Wasser löslich.

1. 2. 5-Trichlor-3-amidopyridin, $C_5N_2H_3Cl_3$.

	Gefunden	Ber. für obige Formel
Cl	53.93	53.92 pCt.
N	14.49	14.18 »

Dasselbe bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt, worin es schwer löslich ist, eine verfilzte Masse langer, zarter, farbloser Nadeln. Es schmilzt bei 157.5° und sublimirt unzersetzt. In Alkohol sehr leicht löslich, leicht in verdünnter Salzsäure und nicht löslich in Alkalien. Es ist dadurch charakterisirt, dass seine verdünnte Lösung mit Bromwasser eine Fällung giebt, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol flache, farblose, bei 223° schmelzende Nadeln bildet, welche leicht sublimirbar und in Wasser, Säuren wie Alkalien unlöslich sind, wahrscheinlich Monobromtrichloramidopyridin.

1. 2. 4-Trichlor-5-oxy-3-amidopyridin $C_5N_2H_3Cl_3O$.

	Gefunden		Berechnet für obige Formel:
C	28.09	—	28.10 pCt.
H	1.64	—	1.42 »
N	13.61	—	13.11 »
Cl	50.33	50.48	49.88 »

Es krystallisirt aus Alkohol in flachen farblosen Nadeln, welche bei 282° schmelzen, und beim vorsichtigen Erhitzen ohne Zersetzung sublimirt werden können. Es ist beinahe unlöslich in kaltem, sehr leicht löslich in heissem Wasser; schwer in kaltem, mässig löslich in heissem Alkohol, wenig in Aether, schwer in heissem Benzol, unlöslich in Ligroïn. Es wird leicht von concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure aufgenommen und daraus durch Wasser grösstentheils wieder niedergeschlagen; der gelöst bleibende Rest kann mit Aether extrahirt werden. Mit Eisenchlorid giebt es nur beim Kochen Rothfärbung, durch concentrirte Alkalien oder Säuren wird es selbst in der Siedehitze nicht angegriffen, wohl aber beim Schmelzen mit Alkali und beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperatur; im letzteren Falle sind die einzigen wohl charakterisirten Producte Kohlensäure und Ammoniak. Durch Hydroxylamin oder Bromwasser wird es nicht verändert; ebenso löst es sich unverändert in reinem Phenylhydrazin, entwickelt indessen beim Erhitzen damit Ammoniak. Phosphorpentachlorid verwandelt es langsam bei 150° in Tetrachloramidopyridin. Es bildet sich auch beim Erhitzen von β-Oxyamidoglutaminsäureäthyläther mit Phosphor-

pentachlorid in geringer Menge. Es ist eine einbasische Säure und zersetzt lösliche Carbonate bei schwachem Erwärmen. Durch Essigsäure werden die Salze zersetzt.

Das Natriumsalz bildet krystallwasserhaltige Nadeln; mässig löslich in kaltem Wasser, schwierig in Alkohol.

Das bei 100° getrocknete Salz lieferte folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_5N_2H_2Cl_3ONa$
Na	10.35	9.77 pCt.

Es krystallisirt in wasserfreien, haarförmigen Büscheln beim Mischen der alkoholischen Lösung des freien Körpers mit alkoholischem Natriumäthylat. Seine Lösung giebt mit Baryumchlorid anfangs keinen Niederschlag, beim Stehen oder Erwärmen fallen in heissem Wasser schwer lösliche Prismen aus. Mit Bleiacetat entsteht eine amorphe, weisse Fällung, mit Silbernitrat ein flockiger Niederschlag, bisweilen eine dichte, durchscheinende Gallerte.

Das Ammoniumsalz dissociirt vollständig beim Eindunsten.

1. 2. 4. 5-Tetrachlor-3-amidopyridin $C_6N_2H_2Cl_4$.

	Gefunden	Berechnet für obige Formel
C	26.11	25.86 pCt.
H	1.08	0.86 »
N	12.34	12.07 »
Cl	61.39	61.21 »

Der Körper bildet farblose, dünne Blättchen oder fast cubische Krystalle. Er schmilzt bei 212° und sublimirt unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, mässig löslich in heissem Alkohol, aber löslicher als Trichloroxyamidopyridin, löslich in heissem Benzol. Er ist in Alkalien unlöslich, nahezu unlöslich in heisser Salzsäure, concentrirter sowohl wie verdünnter. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure, auch kann die Lösung ohne Zersetzung zu erleiden gekocht werden. Durch Alkalien wird er erst beim Schmelzen zersetzt.

Das Tetrachloramidopyridin wird durch Jodwasserstoff in ein Gemenge verschiedener Reductionsproducte verwandelt, welches neben Pyridin eine Reihe chlorhaltiger Verbindungen enthält. Der in unserer vorläufigen Mittheilung als Oxypyridin angesprochene Körper entsteht nur in geringen Quantitäten.

Durch zehnstündige Digestion mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 200° erhielten wir schwarze Krystalle eines unter 80° schmelzenden Jodadditionsproductes, welches sich durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Alkali in farblose Nadeln verwandeln liess. Dieselben lösen sich mässig in heissem Wasser und sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Dampf besitzt einen schwachen Pyridin-

geruch. Der Schmelzpunct der umkrystallisirten Substanz liegt bei 157.5°; sie wurde durch fractionirte Destillation mit Wasserdampf in zwei Portionen geschieden, welche beide bei 158° schmolzen. Eine Chlorbestimmung gab 43.32 pCt., während sich für ein Dichloramidopyridin 43.56 pCt. berechnen. Platinchlorid gibt damit ein in Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches Chlorplatinat, welches bei 100° Krystallwasser abgiebt und sich bei höherer Temperatur ohne zu schmelzen zersetzt. Eine Platinbestimmung lieferte:

	Gefunden	Berechnet für $[C_5H_2Cl_2(NH_2)N,HCl]_2PtCl_4$	Berechnet für $[C_5H_3Cl_2N,HCl]_2PtCl_4$
Pt	26.72	26.73	27.52 pCt.

Leider fehlt uns das Material zur Entscheidung, ob in der That die vermuthete Verbindung vorliegt. Das Filtrat von den analysirten Krystallen enthielt weiter reducirte, intensiv pyridinartig riechende Producte.

Lässt man Jodwasserstoff bei Anwesenheit von rothem Phosphor 6 Stunden lang bei 300—350° auf Tetrachloramidopyridin einwirken, so scheidet Alkali aus dem Reactionsproduct nichts Festes ab. Durch Behandlung der alkalischen Lösung mit Wasserdampf erhielten wir ein klares, nach Pyridin riechendes Destillat, welches mit Salzsäure zur Trockne eingedampft an kalten Alkohol ein Chlorid abgab, das nach wiederholtem Eindampfen und Extrahiren mit Alkohol salmiakfrei war und nicht krystallisirte. Concentrirte Kalilauge schied ein nach Pyridin riechendes Oel ab, welches ein in flachen Prismen krystallisirendes Chlorplatinat bildet; sie schmolzen zwischen 235—245°, Pyridinchlorplatinat bei 236° (Königs), 226° (Lieben u. Haitinger). Nach einer Platinbestimmung:

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_5N,HCl)_2PtCl_4$,	Berechnet für $(C_5H_4ClN,HCl)_2PtCl_4$
Pt	33.50	34.25	30.54

scheint ein Gemenge von Pyridin und Chlorpyridin vorgelegen zu haben.

Alkylderivate.

1.2.4-Trichlor-5-äthoxy-3-amidopyridin wird erhalten, wenn Tetrachloramidopyridin mit einem Ueberschuss von Natriumäthylat und Alkohol etwa 2 Stunden gekocht wird. Hierauf giesst man in Wasser, treibt den krystallinischen Niederschlag zur Reinigung mit Wasserdampf über und krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol um.

	Gefunden		Ber. für $C_5N_2H_2Cl_3(OC_2H_5)$
C	—	35.30	34.78 pCt.
H	3.12	3.17	2.90 »
C	44.20		44.10 »

Die Verbindung bildet farblose Nadeln, welche bei 83° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, besitzt

ihr Dampf einen charakteristischen, scharfen aber nicht unangenehmen Geruch. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, aber äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, mässig in Ligroin.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (1.15 spec. Gew.) im verschlossenen Rohr auf etwas über 100° erfolgt glatte Spaltung in Chloräthyl und Trichloroxyamidopyridin vom Schmelzpunkt 282°. Wird umgekehrt das wasserfreie Natriumsalz des letzteren mit Jodäthyl und Alkohol auf 120° erhitzt, so entsteht neben einer nicht weiter untersuchten Substanz ein mit Wasserdämpfen flüchtiger, bei 83° schmelzender Körper, der sich als identisch mit der Aethoxylverbindung erwies. Durch diese Versuche wird die schon häufig beobachtete Reactionsfähigkeit eines in der Orthostellung zum Pyridinstickstoff befindlichen Chloratomes auf's Neue bestätigt, weiter aber ergiebt sich die für die Constitution dieser Verbindungen wichtige Thatsache, dass in der Orthostellung zum Pyridinstickstoff im Trichloräthoxyamidopyridin die Aethoxylgruppe und im Trichloroxyamidopyridin ein Hydroxyl enthalten ist.

Wird Tetrachloramidopyridin mit überschüssigem Natriumäthylat und Alkohol 3—4 Stunden auf 190° erhitzt, so entstehen zwei neue Körper, das neutrale Dichloräthoxyamidopyridin und Dichloroxyäthoxyamidopyridin, welches saure Eigenschaften besitzt. Zu ihrer Isolirung wird der mit Kochsalzkrystallen und Nadeln durchsetzte, flüssige Rohrinhalt in Wasser gegossen und aus der alkalischen Flüssigkeit die erstere Verbindung ohne weiteres durch dreimaliges Schütteln mit Aether extrahirt. Säuert man hierauf die zurückbleibende, wässerige Lösung an, so fällt der zweite Körper krystallinisch aus und wird ebenfalls am besten in Aether aufgenommen.

Dichlor-1.?-diäthoxy-3-amidopyridin wird nach dem Abtreiben des Aethers durch Destillation mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol gereinigt.

	Gefunden	Ber. für $C_5N_2H_2Cl_2(OC_2H_5)_2$
C	42.40	43.02 pCt.
H	5.04	4.78 »

Es bildet lange, farblose Nadeln, die bei 98° schmelzen, leicht sublimiren, mit Wasserdämpfen flüchtig sind und durch ihren Geruch an die Monäthoxylverbindung erinnern. Unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Eisenchlorid entsteht Rothfärbung.

Dichlor-1-oxyäthoxy-3-amidopyridin erhält man nach dem Verdampfen des Aethers und Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol in Form spröder, flacher Nadeln.

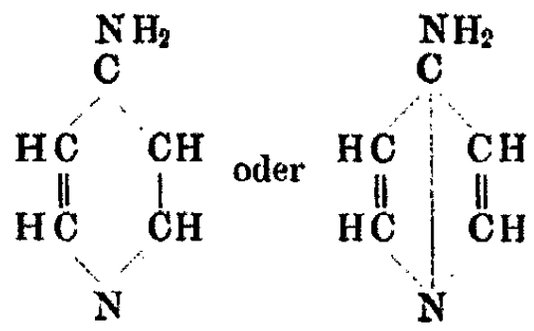
	Gefunden	Ber. für $C_5N_2H_2Cl_2(OH)(OC_2H_5)$
C	37.54	37.67 pCt.
H	3.68	3.59 »

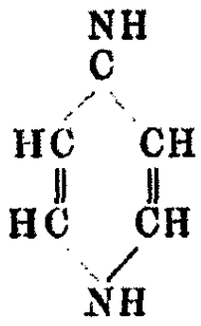
Schmelzpunkt 161.5°. Sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Unlöslich in verdünnten Säuren wird es von Alkalien leicht aufgenommen. Das Natriumsalz bildet glänzende, rhombische Tafeln und ist in kaltem schwerer löslich als in heissem Wasser.

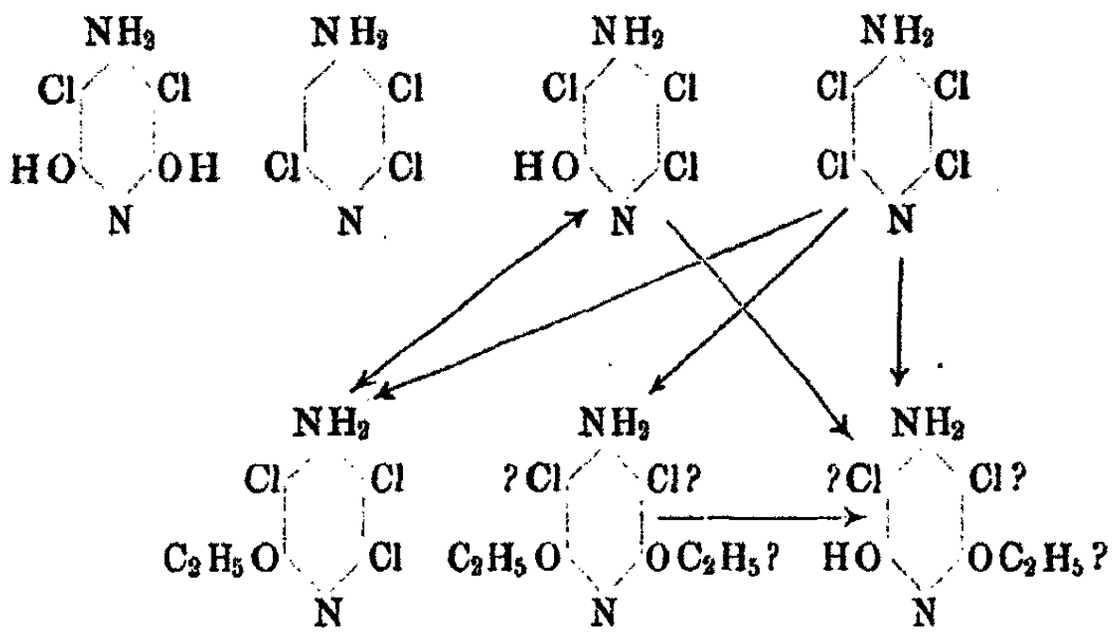
Für diese Verbindung sind noch zwei andere Bildungsweisen gefunden worden. Sie entsteht auch einerseits aus Trichloroxyamidopyridin durch 3—4stündiges Erhitzen mit Natriumäthylat und Alkohol auf 190°, ein Verfahren, welches als Darstellungsmethode nicht empfehlenswerth ist, und anderseits aus der Diäthoxyverbindung durch partielle Verseifung bei mehrstündiger Digestion mit Natriumäthylat und Alkohol bei 190°. Da diese Beobachtungen über die Stellung der neueingetretenen Aethoxylgruppe noch keine genügende Aufklärung gaben, so suchten wir uns dieselbe dadurch zu verschaffen, dass wir einerseits die Diäthoxyverbindung mit Salzsäure erhitzten, um unter Abspaltung der Aethylgruppen zu dem Dichlordioxyamidopyridin von bekannter Stellung zu gelangen, anderseits aber auf die Oxyäthoxyverbindung Chlorphosphor einwirken liessen in der Absicht, Trichloräthoxyamidopyridin daraus zu gewinnen. Leider schlugen beide Versuche fehl. Die Diäthoxyverbindung wird bei 140° von Salzsäure (1.14 spec. Gew.) angegriffen und vollständig zerstört, die Oxyäthoxyverbindung lieferte mit Phosphorchlorid kein Trichloroxyamidopyridin, sondern einen bei 175° schmelzenden Körper.

Zur Constitution der gechlorten Verbindungen.

Wenn die vorstehenden Versuche auch auf's Neue bestätigen, dass im Glutazin und seinen Derivaten Pyridinverbindungen vorliegen, so geben sie doch nur lückenhafte Aufschlüsse über deren Constitution. Namentlich ist es die Natur der stickstoffhaltigen Seitenkette, über welche noch jede Aufklärung fehlt, und die beschriebenen Körper können besonders im Hinblick auf die herrschenden Zweifel über die Constitution des Pyridins selbst sowohl als Abkömmlinge des eigentlichen Amidopyridins



als des damit isomeren Körpers  gelten, Formen, welche in ähnlicher Beziehung wie Oxypyridin und Pyridon zu einander stehen. Mit diesem Vorbehalt geben wir eine Uebersicht über die beschriebenen Verbindungen und ihre durch Pfeile angedeuteten genetischen Beziehungen in der folgenden Zusammenstellung, worin nur die Stellungen der Chloratome und einer Aethoxylgruppe in den Aethern des Dichlordioxyamidopyridins ohne experimentelle Begründung sind:



571. Felix Ahrens: Beiträge zur Kenntniss des Octylbenzols.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität Breslau.]

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

In No. 6 dieser Berichte S. 640 erschien eine Abhandlung über das Octylbenzol von E. A. von Schweinitz, welches derselbe, veranlasst durch seine Studien über Derivate des Thiophens zunächst für die Benzolreihe dargestellt hatte. Gleichzeitig mit dem Erscheinen dieser Arbeit hatte Herr Professor Poleck in der naturwissenschaftlichen Section der schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur über das schon vor Jahresfrist von mir dargestellte Octylbenzol und

eine Anzahl Derivate desselben berichtet, deren Studium bereits abgeschlossen und zum Gegenstand meiner Inaugural-Dissertation gemacht worden war.[1]) Ich will hier gleich vorausschicken, dass die Resultate unserer Untersuchungen, soweit sie in ihrem Gegenstande zusammenfallen, übereinstimmen, auch habe ich der von E. A. von Schweinitz citirten Literatur über früher bekannte Derivate des Octylbenzols nichts hinzuzufügen.

Das Octylbenzol wurde von mir nach der Fittig'schen Reaction durch Wechselwirkung von normalem Octylchlorid, zu dessen Bereitung der aus dem ätherischen Oel der Früchte von Heracleum spondylium gewonnene Octylalkohol gedient hatte, und Brombenzol mit Natrium erhalten. Die Reaction vollzog sich rasch und glatt, ohne eine Verdünnung der Substanzen mit Aether nothwendig zu machen. Das Product der Reaction wurde mit Aether ausgezogen, der Aether im Wasserbade abdestillirt und das rückständige gelbe Liquidum destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf 260° und blieb zwischen 260—264° constant, bis die Hauptmasse überdestillirt war. Das Destillat war farblos, besass einen sehr angenehmen, milden Geruch und einen aromatisch, süsslich brennenden Geschmack. Sein specifisches Gewicht war 0.852 bei 14°C., sein Siedepunkt 262—264° uncorrig. Es erstarrt bei — 7° C. zu einer krystallinischen Masse. In Wasser unlöslich, mischt es sich mit Alkohol, Aether und Benzol.

1) 0.185 g Substanz gaben 0.600 g Kohlensäure und 0.202 g Wasser.
2) 0.194 g Substanz gaben 0.625 g Kohlensäure und 0.210 g Wasser.

In 100 Theilen daher:

	I.	II.	Ber. f. $C_6H_5C_8H_{17}$ [2])
C	88.43	87.85	88.42 pCt.
H	12.07	12.02	11.58 »

Erwähnenswerth dürfte noch sein, dass ich unter den Nebenproducten bei der Darstellung des Octylbenzols geringe Mengen Benzol, dagegen kein Dioctyl beobachtete. Das Auftreten des ersteren dürfte von einem geringen Wassergehalt der in die Reaction eintretenden Substanzen und der daraus resultirenden Wasserstoffgas-Entwicklung abzuleiten sein.

Bei der Oxydation des Octylbenzols mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wurde Benzoësäure erhalten, doch wurde die Operation in unangenehmer Weise durch Stossen und Spritzen der Flüssigkeit erschwert. Es wurde daher Kaliumpermanganat in schwacher Lösung angewandt. Die Einwirkung begann schon bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Inaugural-Dissertation. Breslau, August 1886.

[2]) In der Abhandlung von v. Schweinitz ist die berechnete Zusammensetzung von Octylbenzol nicht richtig wiedergegeben.

peratur und wurde durch Erwärmen beschleunigt. Schliesslich wurde eine gelbliche, stark alkalische Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Einengen und Uebersättigen mit Salzsäure Kohlensäure entwickelte und Krystalle von Benzoësäure abschied, deren Identität durch den Schmelzpunkt, 120° C., und die Analyse festgestellt wurde.

In 2 Versuchen wurden gefunden:

	I.	II.	Ber. für $C_7H_6O_2$
C	68.18	68.57	68.85 pCt.
H	5.00	5.09	4.92 »

Das Octylbenzol giebt bei der Oxydation daher nur Kohlensäure, Benzoësäure und Wasser.

Halogen-Derivate des Octylbenzols.

Zur Darstellung des Monochlorderivats wurde Octylbenzol bei Gegenwart einer kleinen Menge Jod und einem Ueberschuss von Octylbenzol mit Chlor behandelt und der Process durch Erwärmen beschleunigt. Das Reactionsproduct, welches durch Jod braun gefärbt war, wurde mit alkoholischer Kalilauge bis zur Farblosigkeit versetzt und dann in Wasser gegossen. Es schied sich ein Oel ab, welches nach seiner Entwässerung mit Chlorcalcium in seiner Hauptmasse zwischen 270—275 überdestillirte.

Das Destillat war ein gelbliches, fast geruchloses, in Wasser unlösliches, dagegen in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel.

0.086 g lieferten 0.050 g Chlorsilber = 0.0123 g Chlor = 14.3 pCt. Chlor.

Berechnet für $C_6H_4ClC_8H_{17}$

Cl 15.76 pCt.

Es lag daher Monochloroctylbenzol vor. Der etwas niedriger gefundene Chlorgehalt erklärt sich aus einer geringen Verunreinigung mit Octylbenzol, was bei den nahe zusammen liegenden Siedepunkten nicht auffallen kann.

Das Monobromoctylbenzol wurde in analoger Weise dargestellt. Zwischen 285—287 ging ein gelbliches Oel über, welches durch eine Brombestimmung nach der Methode von Carius als Monobromoctylbenzol charakterisirt wurde. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das Chlorderivat. Es erstarrt noch nicht bei — 10°.

0.082 g Substanz lieferten 0.056 g Bromsilber = 0.0238 g Brom = 29.03 pCt. Brom.

Berechnet für $C_6H_4BrC_8H_{17}$

Br 29.67 pCt.

Auffallend ist es, dass der Siedepunkt des Bromderivats jenem des Chlorderivats so nahe liegt, während im Allgemeinen Bromderivate beträchtlich höher sieden. Es kann diese Erscheinung vielleicht darin ihren Grund haben, dass bei der ungleichen Energie der beiden

Halogene verschiedene Wasserstoffatome des Benzolkerns substituirt sind.

Das Monojodderivat des Octylbenzols unterscheidet sich von den analogen Jodderivaten dadurch, dass es ohne Zersetzung nicht destillirt werden kann. Es musste daher ein anderer als der gewohnte Weg zu seiner Darstellung eingeschlagen werden. Es wurde erhalten durch Einwirkung von Jod auf mit Ligroin verdünntes Octylbenzol bei Gegenwart von Quecksilberoxyd, und zwar nach dem durch nachstehende Gleichung ausgedrückten Verhältnisse:

$$2C_6H_5C_8H_{17} + 2J_2 + HgO = 2C_6H_4JC_8H_7 + HgJ_2 + H_2O.$$

Das Octylbenzol wurde im geringen Ueberschuss zugesetzt. In der Kälte trat keine Reaction ein, wohl aber beim schwachen Erwärmen. Der Verlauf der Reaction konnte leicht an der fortschreitenden Bildung von Quecksilberjodid verfolgt werden. Als die ganze Menge Jod verbraucht war, zeigte das Reactionsproduct eine schöne, röthlich violette Farbe, welche natürlich nur von gelöstem Jod herrühren konnte. Es wurde nun mit Aether verdünnt, nach Trennung vom Quecksilberjodid mit alkoholischem Kali entfärbt, mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung durch einen Scheidetrichter getrennt. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, welches bei -4^0 erstarrte, in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether löslich war.

0.073 g Substanzen lieferte 0.052 g Jodsilber = 38.49 pCt. Jod.

Berechnet für $C_6H_4JC_8H_{17}$

J 40.10 pCt.

Diese Verbindung ist äusserst empfindlich gegen Licht und Wärme. Eine Minute der Einwirkung directen Lichts genügt, um eine Rothfärbung, also eine Zersetzung herbeizuführen. Die Einwirkung mässiger Wärme hat denselben Erfolg, beim Kochen zersetzt es sich völlig unter Entwicklung von Joddämpfen.

Nitroderivate des Octylbenzols.

Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Octylbenzol wurde die Beobachtung gemacht, dass bei möglichst grossen Berührungsflächen beider Substanzen sich an ihrer Grenze Krystalle ausscheiden.

Diese Beobachtung wurde in der Weise ausgenutzt, dass auf eine flach ausgebreitete Schicht rauchender Salpetersäure eine kleine Menge Octylbenzol gebracht und damit fortgefahren wurde, sobald die erste ziemlich heftige Einwirkung vorüber war. Es wurde allmälig soviel von dem Kohlenwasserstoff eingetragen, dass er in dünner Schicht die Salpetersäure bedeckte. Die bei gewöhnlicher Temperatur sich ausscheidenden Krystalle wurden von der Flüssigkeit durch Absaugen und durch Waschen mit Aether, in welchem sie unlöslich sind, von

dem überschüssigen Octylbenzol befreit. Die vereinigten Mutterlaugen wurden dann erhitzt, wobei die Abscheidung eines festen Körpers beobachtet wurde, welcher bei längerem Erhitzen wieder verschwand. Es dauerte ziemlich lange Zeit, bis die Reaction beendet, das Octylbenzol gelöst und eine homogene, gelbrothe Flüssigkeit entstanden war. Diese wurde in Wasser gegossen, welches sich milchig trübte; es sammelte sich allmählich ein gelbes, schweres Oel auf dem Boden des Gefässes an, welches von der Flüssigkeit getrennt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde.

Die stark saure, wässrige Flüssigkeit wurde eingedampft und dadurch ein mit Krystallen durchsetzter Rückstand erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Die weitere Untersuchung bewies, dass alle drei Nitroderivate entstanden waren.

m-Nitrooctylbenzol. Die bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Octylbenzol in der Kälte entstandenen Krystalle wurden in heissem Alkohol gelöst und durch Verdampfen der Lösung bei 25—30° in dünnen, äusserst leichten Nadeln erhalten, welche fast weiss, mit einem schwachen Stich ins Gelbe erschienen. Es gelang nicht immer, die Krystalle in der beschriebenen Form aus der alkoholischen Lösung zu erhalten. Später wurde die Beobachtung gemacht, dass diese Verbindung leicht und unzersetzt flüchtig ist, und so gelang es denn, durch Sublimation ausgezeichnet schöne Krystalle zu gewinnen.

Es wurden nachstehende analytische Daten erhalten:

1) 0.145 g Substanz gaben bei 765 mm B. und 8° C. 7 ccm Stickstoff.
2) 0.100 g Substanz gaben bei 765 mm B. und 5° C. 5 ccm Stickstoff.

Daraus berechnet sich:

	I.	II.	Berechnet aus $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\C_8H_{17}\end{cases}$
N	5.86	6.15	5.95 pCt.

Um die Stellung der Nitrogruppe in dieser Verbindung aufzuklären, wurde sie mit einer Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Beim Erwärmen im Wasserbade stellte es sich heraus, dass diese Nitroverbindung mit Wasserdämpfen äusserst leicht flüchtig war. Es wurde daher in gut verschlossenen Gefässen bei 40—50° operirt, doch nimmt selbst bei kleinen Mengen die Oxydation mehrere Tage in Anspruch. Nach Entfärbung der Flüssigkeit wurde der Manganniederschlag abfiltrirt, das gelbe Filtrat eingedampft, mit Salzsäure übersättigt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdampfen desselben blieben kleine Krystalle zurück, welche sich durch den Schmelzpunkt, 141°, und durch die Eigenschaft, in weissen Nadeln zu sublimiren, als Metanitrobenzoësäure charakterisirten.

Das Metanitrooctylbenzol bildet lange, äusserst leichte, biegsame Nadeln von schwachem, angenehmen Geruch, welche bei 123 — 124° schmelzen. Im offenen Glasrohr erhitzt, schmilzt es zunächst und sublimirt dann, es ist aber auch schon mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es ist unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol und Chloroform, leichter in Benzol.

Es entsteht bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Octylbenzol in der Kälte nur *m*-Mononitrooctylbenzol und auch dieses nur in geringer Menge.

o-Mononitrooctylbenzol. Das vorstehend beschriebene ölige Reactionsproduct wurde zunächst durch Waschen mit heissem Wasser von der Salpetersäure befreit, doch gelang dies nicht vollständig, da das Waschwasser beständig, wenn auch nur eine schwach saure Reaction behielt. Dies sprach sich auch in dem etwas höheren Gehalt an Stickstoff aus.

1) 0.288 g gaben bei 759 mm B. und 17° C. 16 ccm Stickstoff.
2) 0.134 g gaben bei 754 mm B. und 18° C. 7.5 ccm. Stickstoff.

	I.	II.	berechnet
N	6.43	6.40	5.95 pCt.

Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat wurden nur so geringe Mengen einer Säure gewonnen, dass auf ihre Reinigung verzichtet werden musste. Ihre leichtere Löslichkeit in Wasser liess auf die *o*-Nitrobenzoesäure schliessen, eine Annahme, welche später auf indirectem Wege ihre Bestätigung fand.

Das *o*-Mononitrooctylbenzol stellt ein dickes, gelbes, in der Wärme roth werdendes Oel dar, von eigenthümlich aromatischem Geruche; in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz nimmt es die Consistenz eines dicken Balsams an, ohne jedoch zu erstarren. In der Wärme des Wasserbades wird es dünnflüssig. Es lässt sich nicht destilliren, schon bei 100° beginnt es sich zu zersetzen, es wird dunkel, fast schwarz und stösst einen gelben, erstickend riechenden Dampf aus. Das Thermometer steigt rasch auf 130°, wobei plötzlich die ganze Masse verkohlt.

Das *o*-Nitroproduct entsteht nur bei längerem Erhitzen, es ist das Hauptproduct der Nitrirung des Octylbenzols.

p-Mononitrooctylbenzol. Durch Eindampfen der von dem *o*-Nitroproduct abgegossenen, stark sauren Lösung wurden Krystalle erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Diese gelben Krystalle waren stickstoffhaltig und in Alkohol, Aether und Wasser löslich. Da nun fast alle Nitroverbindungen in Wasser unlöslich sind, so war es von vornherein unwahrscheinlich, dass hier die dritte isomere Nitroverbindung vorlag.

0.220 g gaben bei 757 mm B. und 11° C. 14 ccm Stickstoff. Diese entsprechen 7.54 pCt Stickstoff, berechnet 5.95 pCt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 224°.

Daraus ergab sich zunächst, dass dies in der That keine Mononitroverbindung des Octylbenzols war, ein Vergleich zeigte aber, dass der gefundene Stickstoffgehalt annähernd übereinstimmte mit jenem der Nitrobenzoësäure, welche 8.38 pCt. Stickstoff im Molekül enthält. Nun schmilzt aber die *o*-Nitrobenzoësäure bei 148° und die *p*-Nitrobenzoësäure bei 238°, während die vorliegende Verbindung bei 224° schmolz. Es konnte also nur ein Gemenge isomerer Nitrobenzoësäuren vorliegen, welches zum grössten Theil aus der Paraverbindung bestand. Unter solchen Umständen musste als Zwischenproduct *p*-Nitrooctylbenzol entstanden sein. Zu seiner Isolirung wurde nachstehendes Verfahren eingeschlagen.

Zunächst wurde die Nitrirung wieder in der Kälte eingeleitet, das zuerst entstandene *m*-Nitrooctylbenzol von den Flüssigkeiten getrennt und diese alsdann im Wasserbade erwärmt. Nach etwa zwölf Stunden schied sich eine feste Substanz am Boden des Kolbens aus. Sie wurde abfiltrirt und die Flüssigkeiten dann noch mehrere Tage in derselben Weise erwärmt und nach Beseitigung der sich successiv ausscheidenden Krystalle schliesslich bis zur völligen Auflösung des Octylbenzols erhitzt. Die ausgeschiedene Substanz wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in kurzen, gelben Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt innerhalb weiter Grenzen schwankte. Es lag daher ein Gemenge mehrerer Körper vor, deren Trennung, wie vorläufige Versuche lehrten, durch eine vorsichtige Sublimation bewirkt werden konnte. Es sublimirten zunächst in gelinder Wärme die langen, charakteristischen Nadeln des *m*-Nitrooctylbenzols, und als diese aufhörten zu erscheinen und der Rückstand allmählich stärker erhitzt wurde, sublimirte er, ohne vorher zu schmelzen.

Auf diese Weise wurden kleine, gelbliche, glänzende Nadeln von schwachem, an Benzaldehyd erinnerndem Geruch erhalten, welche bei 204° schmolzen und schon vorher sich verflüchtigten. Sie waren in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

1) 0.190 g gaben bei 762 mm B. und 18° C. 10 ccm Stickstoff.
2) 0.140 g gaben bei 757 mm B. und 12° C. 7 ccm Stickstoff.

Daher in 100 Theilen:

	I.	II.	berechnet für $C_6H_4C_8H_{17}$
N	6.08	5.90	5.95 pCt.

Es lag somit die dritte isomere Mononitroverbindung vor, welche sich schon durch ihren hohen Schmelzpunkt, 204° C., als Paraverbindung charakterisirte. Ihre Oxydation mit Kaliumpermanganat ging leicht und glatt von Statten. Es wurde eine Säure erhalten, welche den Schmelzpunkt 238° der Paranitrobenzoësäure zeigte.

Die Ausbeute an *p*-Nitrooctylbenzol ist eine sehr geringe.

Aus den vorstehenden Resultaten ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure in der Kälte nur *m*-Mononitrooctylbenzol, bei mässiger Wärme die *m*- und *p*-Verbindung entstehen, welche längere Zeit in erhöhter Temperatur der Salpetersäure ausgesetzt, in die entsprechenden Nitrobenzoësäuren übergehen; wohingegen das Hauptproduct der Reaction, das *o*-Nitrooctylbenzol, sich erst bei Anwendung höherer Temperatur bildet. Alle drei Isomere gehen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in die correspondirenden Nitrobenzoësäuren über.

Dinitrooctylbenzol. Die Bildung einer Dinitroverbindung verdanke ich dem Zufalle. Die von einer Darstellung erhaltenen Krystalle des *m*-Nitrooctylbenzols hatte ich zum Abtropfen auf einem Trichter gesammelt und nach einiger Zeit mit Aether übergossen, um sie von dem noch anhaftenden Octylbenzol zu befreien. Fast unmittelbar darauf begann eine stürmische Entwicklung von Stickstofftetroxyd, welche durch die zwischen den Krystallen noch befindliche rauchende Salpetersäure veranlasst wurde. Als ich kurze Zeit darauf die Einwirkung bemerkte, übergoss ich, um die kostbare, mir in so geringer Menge zur Verfügung stehende Substanz zu retten, diese mit Wasser und unterbrach so die Reaction. Es war jedoch bereits eine Veränderung mit dem *m*-Nitrooctylbenzol eingetreten. Als ich nämlich die fragliche Substanz in kochendem Alkohol löste und diese Lösung nur um wenige Grade erkalten liess, fiel eine zusammenhängende, fest verflochtene, gelbe Krystallmasse aus, welche fast wie ein ausgebreiteter Filzhut aussah. In dem abgegossenen Alkohol konnten nur noch Spuren von *m*-Mononitrooctylbenzol aufgefunden werden.

1) 0.100 g gaben bei 765 mm B. und 15° C., 8.5 ccm Stickstoff
2) 0.142 g gaben bei 759 mm B. und 15° C., 12.0 ccm Stickstoff.

In 100 Theilen daher:

	1.	2.	Berechnet nach $C_6H_3\{^{(NO_2)_2}_{C_8H_{17}}$
N	9.99	9.89	9.96 pCt.

Der Versuch, die Krystalle zu sublimiren, verlief in der Art, dass ein Theil der Substanz unterhalb ihres Schmelzpunkts sublimirte, während der Rest unter Kohleabscheidung sich zersetzte. So wurden durchsichtige, glasglänzende Krystalle erhalten, welche bei 226° schmolzen. Sie waren in Aether und kochendem Alkohol löslich, unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

Da zwei Dinitroverbindungen sich von dem *m*-Nitrooctylbenzol nach der Theorie ableiten lassen, so oxydirte ich den geringen mir

noch zur Verfügung stehenden Rest mit Kaliumpermanganat. Es fand zwar eine Reduction des Kaliumpermanganats statt, doch verlief der Versuch resultatlos.

Reduction des *o*-Nitrooctylbenzols mit Chlorwasserstoffsäure und Zinn.

23 g *o*-Nitrooctylbenzol wurden mit rauchender Salzsäure übergossen und 35 g metallisches Zinn zugesetzt. Nachdem die Mischung längere Zeit sich selbst überlassen worden war, wurde die Reaction durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt und so endlich eine rothbraune, birnätherartig riechende Flüssigkeit erhalten, wobei eine dicke, zähe Masse ungelöst blieb. Die Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt, wobei sich der letztere tief roth färbte und nach seinem Verdampfen in brauner Mutterlauge kleine Krystalle zurückliess, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren als weisse, seidenglänzende Nadeln erhalten wurden, welche das in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Doppelsalz von Zinnchlorid und salzsaurem *o*-Amidooctylbenzol waren.

1) 0.500 g gaben 0.100 g SnO_2, entsprechend 15.7 pCt Sn.

2) 0.450 g gaben 0.090 g SnO_2, entsprechend 15.55 pCt.

$(C_6H_4NH_2C_8H_{17}HCl)_2SnCl_4$ enthält 15.88 pCt. Sn.

Der Rest der Krystalle, etwa 4 g, wurde in Wasser gelöst und nach Ausfällung des Zinns das Filtrat zum Theil mit Aether ausgeschüttelt, zum Theil auf dem Wasserbade langsam verdampft. Der ätherische Auszug hinterliess glänzende, weisse, kleine Blättchen von salzsaurem *o*-Amidooctylbenzol, die wässerige farblose Lösung dagegen einen rothen Rückstand, woraus hervorging, dass das Salz in der Wärme sich röthet.

Die Quantität des mir zur Verfügung stehenden Hydrochlorats war so gering, dass ich darauf verzichtete, die freie Base abzuscheiden, und mich mit dem Resultat begnügte, dass die allgemeine Methode, durch Reduction der Nitroverbindungen zu entsprechenden Amidoverbindungen zu gelangen, auch hier zum Ziele führt.

Breslau, Laboratorium des Prof. Poleck.

572. Herm. Ad. Landwehr: Ein neues Reagenz auf die Hydroxylgruppe.

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

Eisenchlorid ist bekanntlich ein empfindliches Reagenz auf ein- und mehrwerthige Phenole, ferner auf aromatische Oxysäuren, deren Hydroxyl zum Carboxyl in der Orthostellung steht. Für diese Reaction ist das intacte Hydroxyl Voraussetzung. Ist der Wasserstoff desselben durch Säure- oder Alkoholradicale vertreten, so tritt keine Färbung ein.

Eisenchlorid liefert auch mit den Körpern der Fettreihe, die ein Hydroxyl besitzen, eine Farbenreaction, wie ich kürzlich fand. Man muss die Reaction mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung anstellen, dieselbe muss beinahe farblos sein. Man nimmt etwa 2 Tropfen einer 10procentigen Eisenchloridlösung auf 60 ccm Wasser. Von dieser Lösung giesst man 10—20 ccm in eine kleine weisse Porcellanschale und setzt dann die zu prüfende Substanz im Ueberschuss hinzu. Die eintretende Färbung ist schwefelgelb. Es geben diese Reaction alle Oxysäuren und alle in Wasser löslichen Alkohole und Kohlenhydrate. Folgende Substanzen habe ich mit positivem Erfolg geprüft: Aethyl- und Propylalkohol, Glycerin, Trauben-, Rohr- und Milchzucker, Erythrit, ferner Glycolsäure, Milchsäure und Lactate, Weinsäure und Tartrate, Citronensäure, Aepfelsäure und ihre Salze, ferner Zucker- und Schleimsäure.

Ein negatives Resultat erhielt ich beim Aether, bei Estern, die frei von Alkohol waren, bei Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure, ferner bei Oxal-, Fumar- und Malonsäure.

Diese Reaction ist von grossem theoretischen Interesse; ihre praktische Verwerthbarkeit leidet etwas unter der nicht allzugrossen Empfindlichkeit. Ein grösserer Alkoholgehalt im Aether u. s. w. lässt sich jedoch leicht damit feststellen, ebenso kann sie zur Orientirung dienen, ob eine Oxysäure vorliegt oder nicht. Für den Nachweis von Milchsäure im Magensaft ist sie absolut unbrauchbar, da concentrirtes Zuckerwasser, wässeriges Brodextract etc. dieselbe Reaction geben.

Chem. Laborat. des Physiol. Instituts zu Würzburg.

573. R. Nietzki: Zur Constitution der Nitranilsäure.

(Eingegangen am 28. October.)

In No. 13 dieser Berichte, S. 2398, theilt Hr. Hantzsch mit, dass er durch Behandeln der Dioxychinonterephtalsäure mit Salpetersäure Nitranilsäure erhalten habe, wodurch diese unzweifelhaft als Paradinitrodioxychinon charakterisirt wird. Ich bin nun schon vor einiger Zeit ganz unabhängig zu demselben Resultat gelangt.

Destillirt man das durch Reduction der Nitranilsäure erhaltene salzsaure Diamidotetroxybenzol mit Zinkstaub, so entstehen kleine Mengen einer krystallinisch erstarrenden Base, welche durch die Oxydirbarkeit zu Chinon, sowie durch die Bildung von Safranin bei gemeinsamer Oxydation mit Anilin, unzweifelhaft als Paraphenylendiamin erkannt wurde.

Bei einer derartigen Reaction, wie die Zinkstaubdestillation, sind allerdings moleculare Umlagerungen nicht ausgeschlossen, aber auch das sonstige Verhalten des Diamidotetroxybenzols lässt zum Mindesten erkennen, dass dasselbe kein Orthodiamin ist. Für letztere Körper besitzen wir in der Hinsberg'schen Chinoxalinreaction ein vorzügliches Erkennungsmittel. Phenanthrenchinon liefert jedoch mit Diamidotetroxybenzol kein Condensationsproduct, sondern oxydirt dasselbe einfach zu Diimidodioxychinon. Ein fast noch bequemeres Reagens auf Orthodiamine als das Phenanthrenchinon ist die Krokonsäure. Eine Lösung von krokonsaurem Kali erzeugt beim blossen Vermischen mit den Salzen aller bisher in dieser Richtung untersuchten Orthodiamine meist dunkelgefärbte Niederschläge des entsprechenden Krokonchinoxalins. Krokonsaures Kali bildet mit der Lösung des salzsauren Diamidotetroxybenzols eine gelbe krystallinische Fällung, welche sich bei näherer Untersuchung als krokonsaures Salz dieser Base erwies. Ebensowenig giebt das salzsaure Amin die Ladenburg'sche Benzaldehydreaction [1]).

Da die Metastellung der Amidogruppen an sich unwahrscheinlich ist, so spricht dieses Verhalten deutlich für die Parastellung, welche durch die beobachtete Bildung von Paraphenylendiamin ihre Bestätigung findet.

Basel, Universitätslaboratorium.

[1]) Diese Berichte XI, 600.

574. Leo Lewy: Zur Kenntniss des Anilins und seiner Homologen.

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

In Heft 11 dieser Berichte S. 1717 habe ich gezeigt, dass Anilin und Paratoluidin keine primären Phosphate bilden, Orthotoluidin dagegen nur ein primäres Phosphat, und dass Paratoluidin sich mit phosphorsaurem Orthotoluidin zu secundärem phosphorsaurem Paratoluidin und freiem Orthotoluidin umsetzt.[1]) Da man durch Pressen das Orthotoluidin nicht vollständig aus dem Paratoluidinphosphat entfernen kann, so erhält man durch directes Zerlegen des letzteren kein ganz reines Paratoluidin. Um reines Paratoluidin zu erhalten, muss man das im gepressten Paratoluidin zurückgebliebene Orthotoluidin entweder mit Aether, Benzol etc. oder mit einer verdünnten Säure extrahiren. Sehr gut eignet sich hierzu die Phosphorsäure.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich eine Eigenschaft des Paratoluidins hervorheben, deren meines Wissens in keinem Lehrbuch Erwähnung geschehen ist.

In der Organischen Chemie von Girard, de Laire etc. findet sich beim Capitel Anilin die Bemerkung, dass Alkalien aus den Lösungen der Anilinsalze Anilinhydrat fällen. Paratoluidin bildet ebenfalls ein Hydrat. Kocht man Paratoluidin mit Wasser, so ist dies nach dem Erkalten mit prächtigen Krystallen von Paratoluidinhydrat angefüllt, welche abfiltrirt an der Luft matt werden und verwittern wie ein Sodakrystall.

Die Xylidine verhalten sich zur Phosphorsäure wie das Orthotoluidin. Sie bilden nur primäre Phosphate. In keinem Falle konnte ich ein secundäres Xylidinphosphat erhalten, obwohl ich Xylidine untersuchte, die sehr reich an Paraxylidin waren.

2 g Xylidinphosphat wurden mit essigsaurem Ammon und Wasser auf 100 ccm gebracht. Davon wurden 15.5 ccm gegen 20.5 ccm Uranlösung titrirt. 1 ccm Uran entsprach 0.004925 g P_2O_5.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}N . H_3PO_4$
P_2O_5	32.5	32.42 pCt.

[1]) Bezugnehmend auf die Mittheilung des Hrn. A. Wülfing, Diese Berichte XIX, S. 2132 bemerke ich, dass ich die auf seiner Fabrik angestellten Versuche nicht zu dem Zweck erwähnt habe, um mich auf dieselben zu berufen oder um dieselben als Beleg für meine Behauptungen zu benutzen. Das auf der Fabrik des Hrn. A. Wülfing mittels Phosphorsäure hergestellte Orthotoluidin enthielt noch circa 4 pCt. Paratoluidin. Ich habe jedoch später unter abgeänderten Bedingungen in einigen Fällen reines Orthotoluidin erhalten, in andern Fällen zeigte sich noch ein geringer Gehalt an Paratoluidin.

Die Cumidine bilden ebenfalls nur primäre Phosphate. Ich habe sowohl das flüssige Cumidin des Handels als auch das feste Cumidin untersucht. Das Phosphat von festem Cumidin gab bei der Analyse folgendes Resultat:

2 g Cumidinphosphat wurden mit essigsaurem Ammon und Wasser auf 200 cc gebracht. Davon wurden 34 cc gegen 20.2 cc Uranlösung titrirt. 1 cc Uran entsprach 0.0051 g P_2O_5.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N . H_3PO_4$
P_2O_5	30.3	29.2 pCt.

Secundäres Cumidinphosphat müsste 19.2 pCt. P_2O_5 enthalten.

Aus dem eigenthümlichen Verhalten der Toluidine gegen Phosphorsäure lässt sich noch eine Consequenz ziehen, die mir nicht ganz uninteressant zu sein scheint. Da Paratoluidin mit Phosphorsäure ein secundäres Phosphat, Orthotoluidin dagegen ein primäres bildet, so verhält sich Paratoluidin gegen Phosphorsäure, wenn ich mich so ausdrücken darf, wie ein Element mit dem Atomgewicht 214, Orthotoluidin dagegen wie ein Element mit dem Atomgewicht 107. Wenn man also in einem Gemisch von Paratoluidinphosphat und Orthotoluidinphosphat die Phosphorsäure quantitativ bestimmt, so findet man durch Rechnung den Gehalt an Paratoluidin und Orthotoluidin, eine Methode, die sonst nur bei Elementen mit verschiedenem Atomgewicht anwendbar ist.

---

575. Gerhard Krüss und Hans Solereder: Ueber die Reducirbarkeit der anorganischen Sulfosalze durch Wasserstoff.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]

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

Das Verhalten der anorganischen Sulfosalze gegen Wasserstoff in der Glühhitze ist von jeher von hervorragendem Interesse bei ihrem Studium gewesen und ist es jetzt um so mehr, als die vergleichende Forschung auf anorganischem Gebiete bestimmte Beziehungen zwischen dem Grade der Reducirbarkeit von Verbindungen verschiedener Elemente durch Wasserstoff und den Atomgewichten der Elemente selbst aufzudecken sich bemüht. Wir stellten es uns deshalb zur Aufgabe, die Kenntniss über die Reduction von anorganischen Sulfosalzen zu

erweitern und begannen mit der Untersuchung der von dem Einen von uns früher dargestellten Molybdänsulfosalze[1]). Zuvor war es jedoch förderlich, die Erfahrungen, welche man über die Reductionsfähigkeit von Sulfosalzen, sowie über die Reducirbarkeit der diesen Sulfosalzen entsprechenden Sulfosäuren bis jetzt machte, zusammenzustellen, denn es erschien nicht unmöglich, dass durch Betrachtung der bisherigen Versuche sich schon allgemeinere Gesichtspunkte gewinnen liessen. Im Voraus sei erwähnt, dass ein derartiger Vergleich verschiedene Widersprüche aufdeckte, dass wir jedoch hoffen, durch Versuche diese Widersprüche gehoben und deshalb eine richtigere Anschauung über die Reducirbarkeit anorganischer Sulfosalze gewonnen zu haben.

Fast Alles, was wir über die Reduction von Sulfosalzen wissen, verdanken wir Schneider. Derselbe theilte mit[2]), dass das Schwefelkalium-Schwefelthallium[3]) — $K_2S \,.\, Tl_2S_3$ — im Wasserstoffstrome zu einem Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür reducirt wird, während Carstanjen[4]) angiebt, dass Thalli-, wie Thallosulfid durch Wasserstoff zu Metall reducirt werden. Es zeigt also nach Schneider das Thalliumsulfosalz gegenüber der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffes ein beständigeres Verhalten als die entsprechende Sulfosäure.

Ein ähnlicher Fall begegnet uns nach Schneider bei den Alkaliplatindoppelsalzen[5]) von der Zusammensetzung: $2\,Na_2S \,.\, 2PtS \,\}\, PtS_2$ und $K_2S \,.\, 3PtS \,\}\, PtS_2$. Schneider glaubt, dass bei der Reduction der genannten Sulfosalze ein Gemenge von Platin und einem Sulfosalz von der Zusammensetzung $\overset{I}{R_2}S \,.\, PtS_2$ zurückbleibt. Nun hinterlässt das Platindisulfid, allein im Wasserstoffstrom erhitzt, reines Platin, da dasselbe schon ohne Einwirkung von Wasserstoff bei gewöhnlichem Erhitzen nach E. Davy[6]), Berzelius[7]), Böttger[8]), sowie nach Schneider[9]) je nach der Höhe der Temperatur in metallisches Platin, oder niedere Sulfide dieses Metalles übergeht; auch Letztere werden nach Mittheilungen genannter Autoren im Wasserstoffstrome leicht zu Metall reducirt. Es verhält sich also die Sulfosäure auch im Kalium-

---

[1]) G. Krüss: Ueber die Schwefelverbindungen des Molybdäns. Diese Berichte XVI, 2044; XVII, 1769; Ann. Chem. Pharm. 225, 1.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 2, 168.

[3]) Die Bezeichnungsweise ist die von Schneider gebrauchte; sie wurde beibehalten, um Irrthümern vorzubeugen.

[4]) Journ. f. pr. Chem. 102, 65 u. 129.

[5]) Journ. f. pr. Chem. 2, 141 und 3, 118.

[6]) Schw. Journ. 10, 382.

[7]) Lehrb. 2, 473; 5. Aufl.

[8]) Journ. f. pr. Chem. 3, 274.

[9]) Pogg. Ann. 138, 607; J. B. 1869, 203.

wie Natrium-platinsulfoplatinat anders, als wenn sie allein der Einwirkung des Wasserstoffes ausgesetzt wird.

Im Gegensatze hierzu wird das den Alkalisalzen analog zusammengesetzte Silberplatinsulfoplatinat $Ag_2S \,.\, Ag_2S \,.\, PtS PtS \left\{ \begin{matrix} Pt \\ S_2 \end{matrix} \right.$ bei gleicher Behandlung zu einem Gemenge von metallischem Silber und Platin reducirt. Es geht deshalb aus diesen Arbeiten Schneider's schon hervor, dass das Verhalten von Sulfosalzen gegen Wasserstoff nicht von dem ihrer Sulfosäuren gegen dasselbe Reductionsmittel abhängig sein muss, denn sonst hätte auch z. B. das Kaliumplatinsulfoplatinat zu einem Gemenge von Schwefelkalium und Platin reducirt werden müssen[1]). So lieferte Schneider das Tetraplatinsulfoplatinat[2]) bei der Reduction reines metallisches Platin. Gleiches Verhalten wie die Alkalisulfoplatinate zeigten die Sulfopalladate; auch sie liessen sich durch Wasserstoff nicht so weit reduciren, wie das Verhalten ihrer einzelnen Bestandtheile gegen Wasserstoff erwarten liess. Dahingegen verhielten sich die Sulfosäuren in dem Sulfozinkat $K_2S \,.\, 3ZnS$[3]), im Sulfocadmiumsalz $K_2S \,.\, 3CdS$[4]), im Schwefelkaliumschwefeleisen K_2S, Fe_2S_3[5]), wie im Schwefelnatriumschwefelwismuth $Na_2S \,.\, Bi_2S_3$[6]) und in den Kupfersulfosalzen des Kaliums und Eisens[7]) nach Schneider bei der Reduction ebenso wie im freien Zustande. Dem analog wurde der

---

[1]) Es könnte ja sein, dass die Verschiedenartigkeit der Basis in der Zusammensetzung des Sulfosalzes einen Einfluss auf die Reductionsfähigkeit desselben ausübt, ähnlich wie auf die Bildung bestimmter Sulfosalze. So entstehen unter gleichen Versuchsbedingungen nach Schneider:

Die Kupfersulfosalze (Journ. f. pr. Chem. 108, 34):

$$K_2S \,.\, Cu_2S \,.\, Cu_2S \,.\, Cu_2S \left\{ CuS_2 \right.$$

und $Na_2S \,.\, Na_2S \,.\, Cu_2S \,.\, CuS \left\{ CuS_2 \right.$,

die Palladiumsulfosalze (Journ. f. pr. Chem. 3, 117):

$$K_2S \,.\, Pd_2S \left\{ PdS_2 \right. \text{ und } Na_2S \,.\, PdS_2,$$

die Platinsulfosalze (Journ. f. pr. Chem. 2, 141 u. 3, 118):

$$K_2S \,.\, PtS \,.\, PtS \,.\, PtS \left\{ PtS_2 \right.$$

und $Na_2S \,.\, Na_2S \,.\, PtS \,.\, PtS \left\{ PtS_2 \right.$;

ferner nach G. Krüss (Ann. Chem. Pharm. 225, 6 u. 14):

das Kaliumdisulfomolybdat $K_2MoO_2S_2$

und das Natriummonosulfomolybdat Na_2MoO_3S.

Da diese Versuche zeigen, dass der Grad der Sulfurirung von der Basis abhängig sein kann, so erscheint es auch nicht unmöglich, dass die Entziehung des Schwefels aus Sulfosalzen ebenfalls durch die Art der Basis beeinflusst wird.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 7, 224.

[3]) Journ. f. pr. Chem. 8, 33.

[4]) l. c.

[5]) Journ. f. pr. Chem. 108, 16.

[6]) Journ. f. pr. Chem. 108, 32.

[7]) Journ. f. pr. Chem. 108, 34.

Plagionit von Wöhler[1]) im Wasserstrome zu reinem Antimonblei reducirt.

Immerhin zeigen alle diese Versuche, wie wenig man nach den bisherigen Erfahrungen voraussagen kann, wie sich ein Sulfosalz bei Erhitzung im Wasserstoffstrome verhalten wird, denn wir kennen sowohl Beispiele dafür, dass die Sulfosäure in Sulfosalzen ebenso weit reducirt werden kann wie in freiem Zustande, als auch Beispiele, bei denen dieses nicht der Fall ist.

Reduction des normalen Kaliumsulfomolybdates K_2MoS_4.

Molybdäntrisulfid wird wie das Molybdändisulfid nach den Angaben von O. v. d. Pfordten[2]) durch Erhitzung im Platin- oder Porzellanrohr, wie im Rose'schen Tiegel mittelst Wasserstoff zu metallischem Molybdän reducirt. Da noch keine Mittheilung darüber vorhanden ist, ob auch Molybdänsulfosalze nach der Einwirkung von Wasserstoff in der Hitze Metall hinterlassen, oder ob die Reduction nicht so weit geht, so war nach dem oben Gesagten auch die eventuelle Darstellung niederer Molybdänsulfosalze auf trockenem Wege nicht ausgeschlossen. Der Versuch sollte hierüber entscheiden.

Normales Kaliumsulfomolybdat wurde nach der vor einigen Jahren von dem Einen von uns mitgetheilten Methode[3]) dargestellt. Um sicher zu sein, dass ganz reines Kaliumsulfomolybdat beim Versuche zur Verwendung kam, wurde in dem zur Reduction zu benutzenden Präparate vorher je eine Molybdän- und Schwefelbestimmung vorgenommen:

	Gefunden	Berechnet für K_2MoS_4
Mo	31.51	31.77 pCt.
S	42.39	42.30 »

Bei der Schwefelbestimmung wurde nicht wie bisher verfahren, sondern die von E. Corleis[4]) zur Analyse von Sulfowolframaten benutzte Methode verwendet. Sie beruht auf derselben Wechselwirkung zwischen Jod und Schwefelwasserstoff, welche schon von Dupasquier, wie von Bunsen zur Sulfhydrometrie[5]) verwerthet wurde. Diese Methode liefert in der That ausgezeichnete Resultate, insbesondere bei wenig angewandter Substanz.

0.3192 g dieses normalen Kaliumsulfomolybdates wurden in ein Porzellanschiffchen abgewogen und dieses in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Verbrennungsofen erhitzt, während ein langsamer Strom von reinem und trockenem Wasserstoff durch die Röhre ge-

[1]) Gmelin-Kraut, 3, 287.
[2]) Diese Berichte XVII, 731.
[3]) Diese Berichte XVI, 2043.
[4]) Inaugural-Dissertation, 9.
[5]) Mohr, Titrirmethoden 4. Aufl., 306.

leitet wurde[1]). Der Versuch wurde ca. 75 Stunden unter allmählicher Steigerung der Temperatur fortgesetzt; von Zeit zu Zeit wurde mit Bleiacetatlösung auf entweichenden Schwefelwasserstoff geprüft. Der Verlauf der Reduction war ein continuirlicher. Nachdem die Reduction ca. 65 Stunden gedauert, wurde der Rückstand zum ersten Male gewogen; sein Gewicht betrug 0.2613 g. Wäre die Reduction nur bis zum Sulfomolybdit, einem Sulfosalz des Molybdändisulfides, K_2MoS_3, gegangen, so hätte der Rückstand noch 0.2854 g wiegen müssen. Dieser Punkt war also schon weit überschritten, ein Zeichen, dass ein reines Sulfomolybdit auf trockenem Wege nicht erhalten werden kann.

Der Versuch wurde weitere 10 Stunden unterhalten, worauf der Rückstand nur mehr 0.2403 g wog. Sein Gewicht hätte 0.2516 g betragen müssen, wenn die Reduction eventuell nur bis zu einer Verbindung K_2SMoS gegangen wäre. Der Versuch zeigte jedoch eine grössere Gewichtsabnahme, ergab also, dass ein Theil der Sulfosäure im Kaliumsulfomolybdat schon zu Metall reducirt worden war. Es folgt hieraus, dass die vollständige Reduction aller Sulfosäure im Sulfosalz zu Metall nur eine Frage der Zeit ist, dass sich die Sulfosäure MoS_3 im gebundenen wie im freien Zustande gleich gegen die Einwirkung des Wasserstoffes in der Hitze verhält.

Dieser Reductionsversuch wurde wie fast alle anderen in einer schwer schmelzbaren Glasröhre ausgeführt. Wenn hierdurch auch etwas mehr Zeit zur Durchführung der Versuche als bei Anwendung von Porzellan- oder Platinröhren erforderlich war, so konnte doch auf diese Weise der Verlauf der Reaction besser beobachtet, besser controllirt werden, ob der Verlauf ein gleichmässiger war, ob event. theilweise Sublimation der Substanz aus dem Schiffchen heraus oder bei zu schneller Reduction vielleicht Verstäuben der Substanz eintrat. Nur wenn trotz Anwendung eines Glasrohres keine dieser Erscheinungen beobachtet wurden, betrachteten wir einen Versuch als vollkommen einwurfsfrei.

Reduction des normalen Ammoniumdisufomolybdates, $(NH_4)_2MoO_2S_2$.

Wenn auch von vornherein wegen der Flüchtigkeit des Ammoniaks, bezw. Schwefelammoniums die Reduction eines Ammoniumsulfosalzes anders verlaufen muss als die eines Sulfosalzes einer fixen Sulfobasis, deshalb die Bildung eines niederen Sulfosalzes ausschliesst, so erschien die Reducirung des normalen Ammoniumdisulfomolybdates doch von Interesse, weil hierbei event. ein Oxysulfid des Molybdäns

[1]) Der Wasserstoff war vor dem Eintritt in die Reductionsröhre durch Anwendung von Natronlauge, Kaliumpermanganat, Silbernitrat, Schwefelsäure gereinigt und getrocknet worden.

erhalten und die relative Festigkeit der Bindung zwischen Molybdän und Sauerstoff einerseits und Molybdän und Schwefel andererseits näher untersucht werden konnte.

Das zur Reduction erforderliche Ammoniumdisulfomolybdat wurde durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung von Ammoniummolybdat nach den früher mitgetheilten Angaben[1]) des Einen von uns erhalten. Einige Versuche zeigten, dass die Darstellung dieses Salzes sich noch günstiger gestaltet, wenn das verwendete Ammoniak etwas weniger concentrirt ist, als früher angegeben wurde. Zur Darstellung des $(NH_4)_2MoO_2S_2$ löst man am besten 10 g käufliches molybdänsaures Ammonium in 30 ccm Wasser und 40 ccm Ammoniak vom spec. Gewicht 0.97 und leitet in die durch Eis gekühlte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. Nach ungefähr 20 Minuten fällt das Sulfosalz in reichlicher Menge in schönen, gelben Nadeln ohne Beimengung des normalen Ammoniumsulfomolybdates aus. Durch Titration wurden in 0.2158 g Substanz 42.40 pCt. Molybdän gefunden — berechnet für $(NH_4)_2MoO_2S_2$: 42.11 pCt. Molybdän.

Der Reduction wurde zuerst mit 3.2473 g Substanz im Glasrohre vorgenommen. Das gelbe Sulfosalz, im Wasserstoffstrome gelinde erhitzt, wird alsbald ziegelroth, dann schwarz, ohne zu schmelzen; reichliche Entwickelung von Ammoniak und Ausscheidung von Wasser sind im Rohre zu beobachten. Das entweichende Gas bräunt Curcuma, schwärzt jedoch Bleiacetatlösung nicht, sondern erzeugt in derselben einen Niederschlag von basischem Salz. Alsdann entstand im Rohre Schwefelsublimat und Abscheidung von Schwefelwasserstoff. Nachdem die Reduction $3\frac{1}{2}$ Stunden gewährt hatte, wog der Rückstand noch 2.2947 g, also 70.66 pCt. des angewandten Sulfosalzes. Obwohl damit noch nicht der Punkt (70.17 pCt. des Sulfosalzes) erreicht war, an welchem der Rückstand dem Gewichte nach bei einer Existenzfähigkeit von MoO_2S aus diesem hätte bestehen können, so war durch die beschriebenen Beobachtungen — Entwicklung von Ammoniak und Wasser — schon im Voraus constatirt, dass dieses Oxysulfid nicht entstehen kann. Wäre ein Molybdänoxysulfid MoO_2S entstanden, so hätte die Reaction in folgender Weise verlaufen müssen: $(NH_4)_2MoO_2S_2 = MoO_2S + (NH_4)_2S$.

Das durch gelindes Erwärmen erhaltene Product wurde auf's Neue $2\frac{1}{2}$ Stunden im Wasserstoffstrome erhitzt, worauf der Rückstand noch 2.2617 g, mithin 69.64 pCt. des Sulfosalzes wog. Derselbe hatte also nur um Geringes — 1.02 pCt. — an Gewicht verloren[2]). Mehrere Versuche zeigten, dass das Disulfosalz, im Wasserstoffstrome erhitzt, anfangs viel an Gewicht verliert. Hat der Reductionsrückstand einmal

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2047.

[2]) Dieser Reductionsrückstand enthielt kein Ammoniak mehr.

ein Gewicht entsprechend 69—70 pCt. des angewandten Sulfosalzes erreicht, so schreitet die Reduction im Glasrohr nur mehr langsam fort. Es stand deshalb kaum zu erwarten, dass es bei Behandlung im Glasrohre gelingen würde, die Reduction soweit fortzusetzen, bis der Reductionsrückstand nur mehr ca. 63 pCt. — entsprechend der event. Bildung des zweiten möglichen einfachen Molybdänoxysulfides MoOS — beträgt. Es wurde deshalb ein fernerer Versuch im Rose'schen Tiegel und unter Benutzung des Gebläses ausgeführt.

1.4578 g Ammoniumdisulfomolybdat, im Wasserstoffstrome bei niederer Flamme eines einfachen Brenners einige Zeit erhitzt, nahmen schnell an Gewicht ab. Nach weiterem Erhitzen von 4½ Stunden bei hoher Flamme betrug die Gewichtsabnahme nur 0.17 pCt.; es wurde deshalb die Reduction über dem Gebläse fortgesetzt. Aber auch dann schritt dieselbe nur langsam fort, wie folgende Tabelle zeigt:

Zeitdauer der Reduction	Gewicht des Reductions-rückstandes	Entsprechende Procente des Gewichtes vom angewandten Sulfosalz	Zeitdauer der Reduction	Gewicht des Reductions-rückstandes	Entsprechende Procente des Gewichtes vom angewandten Sulfosalz
1	1.0063 g	69.02	½	0.9373 g	64.31
1½	0.9791 g	67.16	½	0.9335 g	64.03
1½	0.9488 g	65.08	¾	0.9283 g	63.67
¾	0.9436 g	64.73	¾	0.9207 g	63.16

Es war jetzt der Punkt erreicht, an welchem bei einer eventuellen Existenzfähigkeit eines MoOS der Reductionsrückstand hätte ausschliesslich aus diesem bestehen können, denn die Entstehung dieses Oxysulfides verlangt eine Reduction des angewandten Sulfosalzes dem Gewichte nach auf 63.15 pCt.

Der schwarze, krystallinische Rückstand wurde nach Oxydation mittelst reiner Kalilauge und Bromwasser zu zwei Schwefelbestimmungen verwendet: 0.2115 g des Reductionsrückstandes ergaben 0.5862 g Baryumsulfat, mithin 0.0805 g Schwefel = 38.06 pCt. Schwefel. 0.1517 g der zweiten Portion gaben 0.4200 g Sulfat, mithin 0.0576 g = 37.96 pCt. Schwefel. Der Schwefelgehalt des Molybdänoxysulfides MoOS hingegen beträgt nur 22.22 pCt. Aus diesen beiden Analysen geht deshalb mit Bestimmtheit hervor, dass auch das Oxysulfid MoOS durch Reduction des Ammoniumdisulfomolybdates *nicht* erhalten werden kann.

Von einer weiteren Reduction wurde Abstand genommen, da die Analyse zeigte, dass der Rückstand zum grösseren Theile aus Molybdändisulfid bestand, dem wohl niedere Oxyde, sowie metallisches Molybdän beigemengt waren. Eine fernere Behandlung im Wasser-

stoffstrome hätte deshalb ausschliesslich Metall liefern müssen. Wenn auch der Verlauf dieser Reductionsversuche kein Oxysulfid lieferte, so war er doch deshalb interessant, weil auch er zeigte, dass Molybdän eine grössere Verwandtschaft zum Schwefel, als zum Sauerstoff besitzt. So kommt denn auch in der Natur das Molybdän am häufigsten mit Schwefel verbunden als Molybdänglanz vor.

Der Umstand, dass sich bei Reduction des Ammoniumdisulfomolybdates zuerst Wasser und Ammoniak und nicht Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium entwickelt, giebt uns einigen Aufschluss über die Constitution des Sulfosalzes. Für dieselbe können wir uns folgende drei Möglichkeiten denken:

I. $O_2Mo(SHNH_3)_2$ II. $OS(SHNH_3)(OHNH_3)Mo$ III. $S_2(OHNH_3)_2Mo$.

Fall I ist sehr unwahrscheinlich, denn bei gelindem Erwärmen giebt das Disulfomolybdat auch ohne Einwirkung von Wasserstoff fast ausschliesslich Ammoniak und Wasser ab. Es ist das wohl ein Zeichen, dass zum mindesten ein Ammoniummolekül an Sauerstoff gebunden ist. Wahrscheinlich ist, dass beide Ammoniummoleküle mit dem Sauerstoff verbunden sind, da sonst das bei geringer Erwärmung entweichende Gas aus Bleiacetat Schwefelblei hätte fällen müssen. Es erscheint hiernach die Formel III als die wahrscheinlichste.

Spätere Untersuchungen über das Verhalten des Ammoniumdisulfomolybdats im indifferenten Kohlensäurestrom werden über die Zusammensetzung der Oxysulfosalze weiteren Aufschluss geben.

Reduction des Schwefelkalium-Schwefelthalliums, $K_2Tl_2S_4$.

Wie anfangs dieser Mittheilung erwähnt, führte Schneider schon einen Reductionsversuch dieses Sulfosalzes aus.[1]) Nach ihm entweicht bei der Einwirkung von Wasserstoff auf $K_2Tl_2S_4$ nahezu die Hälfte des Schwefels als Schwefelwasserstoff, und der Rückstand ist ein Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür.

Da grade dieser Versuch Schneider's, ebenso wie seine Reduction des Kaliumplatin-Sulfoplatinats Veranlassung gegeben hatten, Versuche zur Darstellung niederer Sulfomolybdate vorzunehmen und letztere negative Resultate ergaben, so wiederholten wir diesen Versuch Schneider's. Molybdänsulfide wie -oxyde liefern bei Behandlung im Wasserstoffstrom Metall; ebenso zeigten die mitgetheilten Versuche gleiches Verhalten der entsprechenden Sulfomolybdate an.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 2, 168.

Alles Schwefelthallium wird ferner nach Carstanjen[1]) im Wasserstoffstrome zersetzt; ausserdem ist Thalliumsulfür unter Luftabschluss gleich metallischem Thallium sublimirbar. Dagegen soll sich das Thalliumsulfid, wie im $K_2 Tl_2 S_3$ an eine Basis gebunden, nach Schneider anders verhalten, beständiger gegen die Einwirkung des Wasserstoffes sein.

Schwefelkallium-Schwefelthallium wurde nach den Angaben Schneider's durch Schmelzen von Thalliumsulfat mit Kaliumcarbonat und Schwefel, sowie nachheriges Schlemmen der zerkleinerten Schmelze erhalten. In der bei 100° getrockneten Substanz wurde nach der Oxydation durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure das Thallium als Thallojodid bestimmt:

Angewandte Gramm Substanz	Gefundene Gramm Thallojodid	Entsprechende Gramm Thallium	Gefundene Procente Thallium	Für $K_2Tl_2S_4$ berechnete Procente Thallium
0.3572	0.3831	0.2359	66.04	66.40

Das zum Versuch verwandte Product zeigte also die gewünschte Zusammensetzung $K_2Tl_2S_4$. 0.8322 g dieses Sulfosalzes wurden in einem Schiffchen abgewogen und im Wasserstoffstrome behandelt. Schon nach kurzer Zeit und gelindem Erwärmen schwindet der Inhalt des Schiffchens zusammen, die Masse schmilzt und bläht sich. Die Reduction wurde unter allmählicher Steigerung der Temperatur 6 Stunden fortgesetzt, wobei sich im Rohre Sublimat, sowie glänzende Spiegel bildeten. Dieselben erwiesen sich bei der Analyse als ein Gemenge von Thallosulfid und metallischem Thallium. Der Reductionsrückstand im Schiffchen wog nur mehr 0.6119 g, betrug also 73.53 pCt des angewandten Sulfosalzes. Interessant war es ferner zu sehen, dass die Zersetzung des Schwefelkalium-Schwefelthalliums durch Wasserstoff keine gleichmässige war; ein Theil des Sulfosalzes hatte sich schon weiter reducirt, während ein kleiner Theil desselben noch unzersetzt vorhanden war.

Der Inhalt des Schiffchens wurde trotz der abermaligen Bildung von Spiegeln im Rohre weiter reducirt, bis sein Gewicht 0.5509 g = 66.19 pCt des angewandten Sulfosalzes betrug[2]). Dieser Reductions-

[1]) Journ. für prakt. Chem. 102, 65 und 129.

[2]) Geringe Mengen des durch die Reduction in Freiheit gesetzten Schwefelkaliums waren beim Erhitzen über das Schiffchen hinaus an die Wandungen der Glasröhre gekrochen, was jedoch auf die analytische Entscheidung, ob im Rückstand Thallosulfid oder metallisches Thallium vorhanden war, keinen Einfluss hatte.

rückstand wurde analysirt, und wir erhielten: 0.1978 g Baryumsulfat = 0.0271 g Schwefel, sowie 0.7124 g Thallojodid = 0.4387 g Thallium.

Von dem Schwefel des Reductionsrückstandes war jedenfalls ein Theil in noch vorhandenem Schwefelkalium gebunden. Aber selbst wenn wir vom Kaliumsulfit absehen, so verhält sich nach der Analyse der Schwefelgehalt des Rückstandes zum Thalliumgehalt wie 271 : 4387 = 1 : 16.2, während der Schwefelgehalt zum Thalliumgehalt im Thallosulfid sich wie 32 : 407 = 1 : 12.7 verhält. Mithin ist im Reductionsrückstande bedeutend mehr Thallium, als der Formel Tl_2S entspricht, vorhanden; derselbe besteht fast ausschliesslich aus Schwefelkalium und metallischem Thallium. Es verhält sich also auch das Schwefelkalium-Schwefelthallium wie die Molybdänsulfosalze und wird nicht nach Schneider nur zu einem Gemenge von Schwefelkalium und Thalliumsulfür reducirt.

Es sollte hierauf noch der Reductionsversuch des Schwefelkaliumplatin-Sulfoplatinats von Schneider wiederholt werden; die Versuche scheiterten jedoch an der Darstellung dieser Verbindung. Es konnten weder nach der Schneider'schen Methode, noch einstweilen auf anderem Wege analysenreine Producte dieses Sulfosalzes erhalten werden. Deshalb konnte eine Reduction des Kaliumplatinsulfoplatinats auch keine zuverlässigen Resultate geben.

Fasst man die gewonnenen Resultate zusammen, so ergiebt sich:

I. Durch die Reduction von Molybdänsulfosalzen durch Wasserstoff können Salze eines niederen Molybdänsulfides nicht erhalten werden, denn das normale Kaliumsulfomolybdat, sowie das Ammoniumdisulfomolybdat werden bei dieser Behandlung allmählich und continuirlich bis zu einem Gemenge von Molybdän und Schwefelkalium, bezw. bis zu Molybdän reducirt.

II. Durch die Reduction von Ammoniumdisulfomolybdat kann ein Oxysulfid des Molybdäns nicht gewonnen werden, denn das Molybdän besitzt zum Schwefel eine grössere Verwandtschaft als zum Sauerstoff.

III. Das Schwefelkalium-Schwefelthallium wird im Wasserstoffstrome allmählich zu einem Gemenge von Thallium und Schwefelkalium reducirt, verhält sich wie die anderen untersuchten Sulfosalze.

IV. Das Verhalten der genannten Molybdän- und Thalliumsulfosalze beim Erhitzen im Wasserstoffstrome ist mithin analog dem Verhalten ihrer Sulfosäuren bei derselben Behandlung. Das Gleiche ist nach Schneider bei folgenden Sulfosalzen der Fall:

Schwefelkalium-Schwefelzink . . . = $K_2S . 3ZnS$
Schwefelkalium-Schwefelcadmium = $K_2S . 3CdS$
Schwefelkalium-Schwefeleisen . . . = $K_2S . Fe_2S_3$
Schwefelkalium-Schwefelwismuth . = $K_2S . Bi_2S_3$

Kalium-(Natrium)-kupfersulfuret-Kupfersulfit . . . . . $= K_2(Na)S.3Cu_2S\{Cu_2S_2$

Kaliumeisensulfuret-Kupfersulfid . $= K_2S.TeSCu_2S\{Cu_2S_2$

Silberplatin-Sulfoplatinat . . . . . $= 2Ag_2S.2PtS\{PtS_2$

Tetraplatin-Sulfoplatinat . . . . . $= 4PtS\{PtS_2$.

Aus Obigem geht also wohl hervor, dass Schneider nicht immer seine Reductionsversuche bis zur Gewichtsconstanz der Reductionsrückstände fortsetzte, er führt dieses wenigstens auch an keiner Stelle seiner umfangreichen Untersuchungen über Sulfosalze an. Wir können deshalb unser Wissen über das Verhalten der Sulfosalze im Wasserstoffstrome dahin zusammenfassen, dass die Sulfoäuren in Sulfosalzen durch Wasserstoff ebensoweit reducirt werden können, als wenn sie allein der Einwirkung dieses Gases unterworfen werden.

Bleibt die Sulfosäure im Wasserstoffstrome unverändert, so ist dieses auch bei ihren Sulfosalzen der Fall. — Beispiele: $K_2S.3ZnS$, $K_2S.3CdS$ u. s. w. Wird das saure Sulfid im Wasserstoffstrome an und für sich schon zu Metall reducirt, so geschieht dasselbe, falls dieses mit einer Sulfobasis zu einem Sulfosalze vereinigt ist. — Beispiele: K_2MoS_4, $K_2Tl_2S_4$, $K_2Bi_2S_4$ u. s. w. Wird schliesslich die Sulfosäure durch Wasserstoff nur zu einem niederen, im Wasserstoffstrome beständigen Sulfid reducirt, so entsteht bei Reduction der entsprechenden Sulfosalze ebenfalls dieses niedere Sulfid oder Sulfosalze desselben, falls es selbst noch die Eigenschaften einer Sulfosäure besitzt. — Beispiele: $K_2S.3Cu_2S\{Cu_2S_2$, $K_2S.Fe_2S_3$.

---

576. Gerhard Krüss: Ueber einen Universalspectralapparat für qualitative und quantitative chemische Analyse.

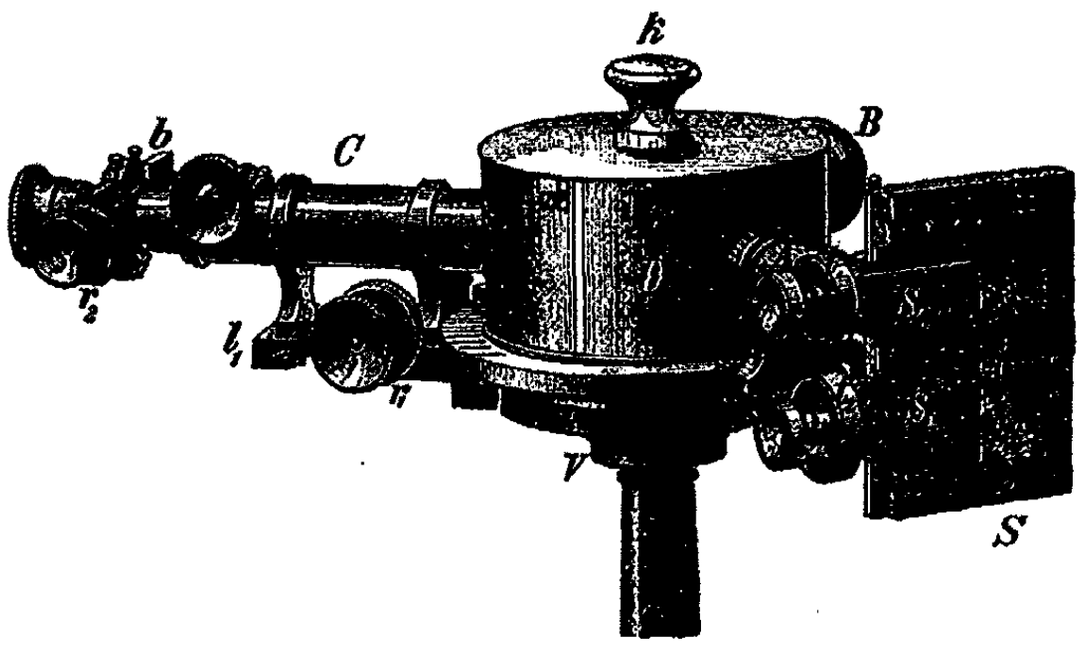
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren liess ich mir für spectralanalytische Untersuchungen einen Apparat anfertigen, dessen Construction in vielen Punkten von den bisher üblichen Formen abwich. Dieselbe ermöglichte es, mit ein und demselben Instrumente qualitative, wie quantitative Untersuchungen jeder Art, sowie Messungen, deren Genauigkeit nicht weit hinter guten goniometrischen Bestimmungen zurückblieben,

vorzunehmen; der Apparat leistete Alles, was für chemische, sowie für chemisch-physikalische Untersuchungen wünschenswerth erschien. Es erging damals wiederholt die Anfrage an mich, mit welchen instrumentellen Hülfsmitteln die von mir veröffentlichten spectralanalytischen Untersuchungen [1]) vorgenommen wurden; darauf hin kamen nach privater Mittheilung schon verschiedene Apparate dieser Construction in Laboratorien zur Einführung. Da nun im letzten Jahre abermals wiederholt Aufforderungen an mich ergingen, die Construction meines Apparates zu beschreiben, so sei hierüber in Kürze Folgendes an diesem Orte mitgetheilt, da ich glaube, dass die Anwendung dieses Apparates vor Allem dem Chemiker bei der Analyse anorganischer wie organischer Körper manchen Vortheil bietet; ausserdem ist das Arbeiten mit diesem Apparat ein sehr einfaches.

Die Construction desselben ist im Grunde diejenige von Bunsen und Kirchhoff, es ist jedoch eine Reihe von Verbesserungen angebracht, um ihn in den verschiedensten Gebieten chemischer Untersuchung anwendungsfähig zu machen. Ich glaube diesen Apparat deshalb als Universalspectralapparat bezeichnen zu dürfen, denn er kann ebenso bequem und sicher zu einfachen Beobachtungen, wie zu genauen Messungen, zu qualitativen, wie zu quantitativen Analysen benutzt werden. [2])



Wie aus Fig. 1 ersichtlich, besitzt der Apparat Collimator-, Skalen- und Beobachtungsrohr (*A*, *B* und *C*). Das zur Aufnahme der Eintrittsspalte dienende Collimatorrohr besitzt keinen Auszug; es bleibt hierdurch dem Beobachter das häufige Einstellen des Spaltes

[1]) Diese Berichte XV, 1243; XVI, 2051; XVII, 2732; XVIII, 983; XVIII, 1426; XVIII, 1580; XVIII, 2586.

[2]) Derselbe stammt aus dem optischen Institut von A. Krüss in Hamburg.

erspart, da bei der Herstellung des Apparates schon Sorge getragen ist, dass nach Anziehung einer den Spalt festhaltenden Klemmschraube die Schneiden des Spaltes genau im Brennpunkte des Objectives und parallel der brechenden Kante des Prismas einstehen. Man hat also nicht nöthig, vor Beginn des Arbeitens jedes Mal die richtige Einstellung des Spaltes erst zu suchen, und ist sicher, dass diese Einstellung immer genau dieselbe ist, dass sie nicht durch unberufene Hände gestört werden kann.

Es können zwei verschiedene Spalte eingesetzt werden, ein einfacher für qualitative Analysen, ein Doppelspalt zu quantitativen Untersuchungen; beide öffnen sich symmetrisch zur optischen Axe[1]). Letzteres hat den Vortheil, dass sämmtliche Erscheinungen im Spectrum bei verschiedenen Spaltweiten die nämliche mittlere Lage beibehalten, während sie sich bei einseitiger Oeffnung des Spaltes einseitig verbreitern; speciell bei allen quantitativen Arbeiten nach der Vierordt'schen Methode wird dieselbe erst hierdurch vollkommen einwurfsfrei.

Der einfache Spalt ist mit einem Vergleichsprisma versehen, welches fortgeschlagen werden kann. Die Schneiden dieses Spaltes bestehen aus Platin und sind dadurch sehr wenig äufseren Einflüssen unterworfen, also im hohen Grade unveränderlich, so dass mein Spalt nach siebenjähriger Benutzung, auch nach häufiger Untersuchung von Funkenspectren[2]), noch vollkommen gebrauchsfähig ist. Die Schneiden sind sehr fein und glatt geschliffen; man kann sie mit Hülfe einer Mikrometerschraube so weit einander nähern, dass bei Anwendung nur eines schwach zerstreuenden Prismas von 60° schon die *D*-Linie deutlich doppelt erscheint. Die Weite dieses Spaltes kann durch eine mit der Mikrometerschraube verbundene getheilte Trommel gemessen werden, so dass man jederzeit weiss, bei welcher Spaltweite eine Erscheinung sichtbar war.

Für quantitative Analysen kann der einfache Spalt durch einen symmetrischen Doppelspalt *S* ersetzt werden. Jede Hälfte desselben, s_1 und s_2, ist durch eine Mikrometerschraube von 0.2 mm Ganghöhe mit getheilter Trommel t_1 und t_2 beweglich; auch die Schneiden dieses Spaltes sind möglichst genau und vollkommen geschliffen[3]). Der hier-

---

[1]) H. Krüss: Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI, 182.

[2]) ohne dass nach Bunsen zum Schutze Glimmerplättchen vor den Spalt gelegt oder andere Schutzmaassregeln angewandt wurden.

[3]) Dass die Technik auch in dieser Richtung nicht zu unterschätzende Fortschritte gemacht hat, ist daraus ersichtlich, dass K. Vierordt vor 13 Jahren mittheilte, es sei ihm nicht möglich, bei einer geringeren Spaltbreite als 10 bis 15 Trommeltheilen (= 10 bis 15 Hundertstel von 0.2 mm) zu arbeiten,

durch gewährte Vortheil besteht nicht nur darin, dass jede Messung überhaupt genauer wird, sondern dass man auch mit stärkeren Concentrationen als nach Vierordt arbeiten kann, ohne dass man der lästigen Aushülfe durch Rauchgläser bedarf. [1])

Ferner besitzt der Apparat zwei Prismen von verschiedener Dispersion. Man kann das eine Mal eine grosse Ausdehnung des Spectrums benutzen müssen, wenn es sich um möglichst genaue Untersuchungen handelt, das andere Mal, wie zum Auffinden bestimmter Erscheinungen, eine geringe Zerstreuung wünschen. Das eine Prisma ist ein einfaches Flintglasprisma von 60° — Zerstreuung $A - H_2 = 4^0\,18'$ — das andere ein sogenanntes Rutherford-Prisma — Zerstreuung $A - H_2 = 8^0\,2'$ —. Die Prismen stehen in Einschnitten innerhalb der lichtdicht schliessenden Kapsel *D* und werden in ihrer Stellung auf das Minimum der Ablenkung durch den Druck einer unterhalb des Knopfes *K* befindlichen Feder festgehalten. Durch eine einfache Vorrichtung kann bei Bewegung des Beobachtungsfernrohres gleichzeitig automatisch die Einstellung jedes der beiden Prismen in das Minimum der Ablenkung für jede beobachtete Spectralregion bewirkt werden [2]).

Das Scalenrohr *B* trägt genau im Brennpunkte seines Objectives die photographirte Scala fest angebracht und durch keinen Auszug verrückbar; die Stellung des Rohres ist am Prismentische fixirt. Die Scala ist ferner so eingestellt, dass die Mitte der *D*-Linien genau mit dem Theilstrich 100 zusammenfällt (wie bei Lecoq) [3]) Ich möchte den Theilstrich 100 hierfür ganz besonders empfehlen wegen der leichten Reducirung der verschiedenen Angaben aufeinander, besonders aber wegen der leichteren Reducirbarkeit der Scalentheile auf die Kirchhoff-Hoffmann'sche Scala [4]), in welcher *D* nahezu auf 1000 fällt; es ist diese Scala gerade in neuerer Zeit von höherer Bedeutung für die Praxis durch die genaue Bestimmung der zu ihren Werthen gehörigen Wellenlängen von Hasselberg [5]) geworden. Weniger praktisch erscheint es mir nach H. W. Vogel [6]) die *D*-Linie auf *O* der

---

da sonst die horizontalen Streifen im Spectrum, herrührend von Unebenheiten der Spaltränder, im hohen Grade störend werden; bei meinen Doppelspalten kann ich dagegen die Schneiden bis auf 1—2 Trommeltheile schliessen, ohne überhaupt Querstreifen zu sehen.

[1]) Je stärker die Concentration, um so weniger fallen die Beobachtungsfehler in's Gewicht.

[2]) H. Krüss, Zeitschr. f. Instr.-Kunde V, 181.

[3]) Spectres lumineux, Paris 1874.

[4]) Monatsberichte d. Berl. Akad. 1861, 63.

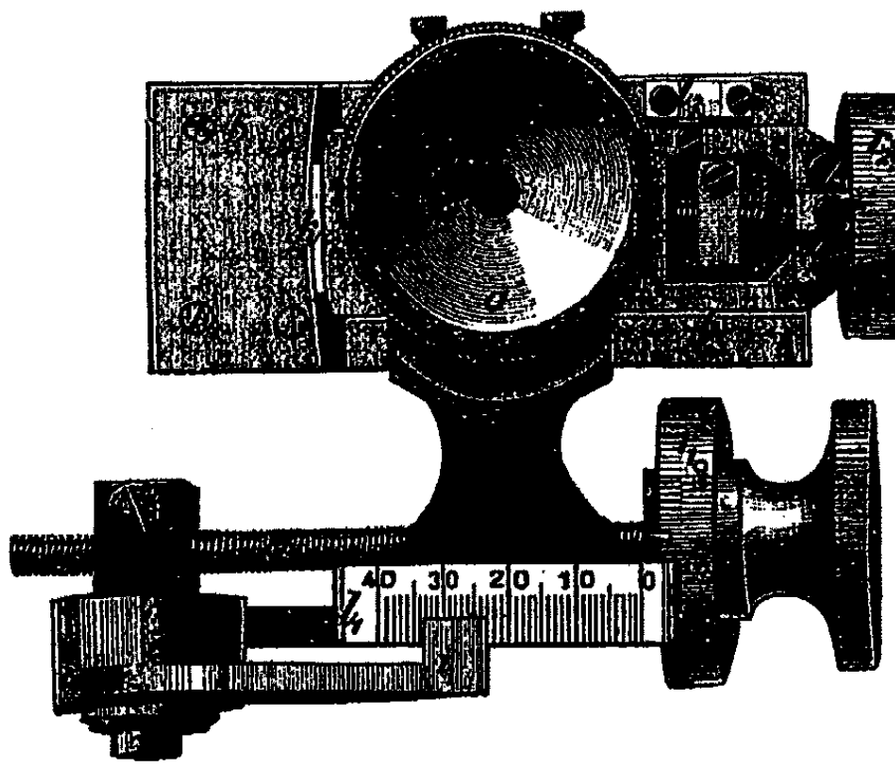
[5]) Bull. de l'Acad. Imp. d. Sect. St. Petersbg. 1878.

[6]) Prakt. Spectralanalyse, 44 und 51.

Scala zu stellen und nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums hin negative, nach dem anderen positive Vorzeichen vor die Scalentheile zu setzen; die Aufschreibungen werden complicirter und geben leichter durch eventuelle Zeichenfehler zu Irrthümern Veranlassung. Ferner heisst es an verschiedenen Orten[1]), man stelle die *D*-Linie nach Bunsen auf den Theilstrich 50. Demgegenüber verdient wohl hervorgehoben zu werden, dass Bunsen ursprünglich den 100-Strich benutzte[2]), so dass also die Meinung, Bunsen habe den 50-Strich für die *D*-Linie erwählt, eine irrige ist.

Ich führte obige Thatsachen besonders deshalb auf, weil es mir zur besseren Vergleichbarkeit der Angaben verschiedener Autoren sehr erwünscht erscheint, eine einheitliche Stellung der *D*-Linie zu wählen, und glaube ich, dass wir nach Obigem wohl den Theilstrich 100 als den geeignetsten für die Linie *D* halten dürfen.[3])

Das Beobachtungsfernrohr *C* besitzt eine ungefähr siebenmalige Vergrösserung; mit Rücksicht auf quantitative Untersuchungen ist es nicht günstig, eine stärkere Vergrösserung anzuwenden, da sonst im Verhältniss zur Steigerung derselben eine zu grosse Abnahme der Helligkeit stattfindet. Den wichtigsten Theil des Beobachtungsfernrohres bilden die an demselben befindlichen Messvorrichtungen; dieselben sind deshalb in Figur 2 gesondert dargestellt.



[1]) H. W. Vogel, l. c. H. Kayser, Spectralanalyse, 41.

[2]) Pogg. Ann. 113, 377.

[3]) Sehr erwünscht wäre es allerdings, wenn bei Publicationen die Angaben nach Scalentheilen allgemein durch die von Wellenlängen ersetzt würden.

Eine Mikrometerschraube m, mit getheilter Trommel r, bewegt das Fernrohr C mit seinem Träger und dem im Fernrohr befindlichen Fadenkreuze um die verticale Axe V (Fig. 1) des Instrumentes. Die ganzen Umdrehungen dieser Schraube sind an einer Theilung l, mit Hülfe des Indexes i, abzulesen; die Theilung befindet sich an der Stirnseite des Trägers, also auf einer verticalen Cylinderfläche, dicht unter dem Ocular o. Das Auge kann die Einrichtung vom Beobachtungestande aus mit Leichtigkeit übersehen, sie ist deshalb bequemer als die bei anderen Instrumenten häufig horizontal auf dem Rande des Prismentisches angebrachten Theilungen.

Ausserdem ist das Fadenkreuz noch durch eine Mikrometerschraube m_2 mit getheilter Trommel r_2, deren ganze Umdrehungen an der Theilung l_2 zu erkennen sind, für sich allein beweglich. Hierdurch sind sehr feine Messungen im Spectrum möglich. Da ausserdem das Verhältniss der Ganghöhen beider Mikrometerschrauben zu einander, sowie zu den Intervallen der Scala bekannt ist, so können die Resultate der einen Messvorrichtung durch diejenigen mittelst zweier anderer controllirt und dadurch Irrthümer durch constante Beobachtungsfehler ausgeschlossen werden. Die geringsten Abstände, welche im blauen Theile des Spectrums durch obige Vorrichtungen an meinem Apparat noch abgelesen werden können, entsprechen Lichtarten von 0.000000000015 mm Differenz der Wellenlänge.

Das Fadenkreuz bewegt sich in einem Schieber b, welcher sich in der Focalebene des Oculars befindet. In diesem Ocularschieber befindet sich zugleich ein Vierordt'scher Ocularspalt k, welcher zum Abblenden der nicht benutzten Theile des Spectrums bei quantitativen Analysen dient, dessen Anwendung ausserdem bei Beobachtung lichtschwacher Erscheinungen sehr nützlich ist. Es gelang mir auf diese Weise in einigen Spectren mehrere bisher nicht beobachtete lichtschwache Linien zu finden. Die Weite dieses Spaltes kann mit derselben Mikrometerschraube m_2 gemessen werden, welche das Fadenkreuz bewegt. Ferner ist die Einrichtung getroffen, dass nach Durchschieben des Schiebers b, wobei der Spalt k in das Gesichtsfeld tritt und das Fadenkreuz rechts vom Ocular hervorsteht, die feste Kante des Ocularspaltes genau denselben Punkt durchschneidet, welchen vorher die Mitte des Fadenkreuzes traf. Es ist hierdurch der Vierordt'sche Ocularspalt durch eine vollständigere und bequemere Messvorrichtung ersetzt, welche ausserdem noch den Vortheil der leichteren Reducirbarkeit der Messungen auf einander bietet.

Für gewöhnliche qualitative Arbeiten wird man das 60° Prisma, den einfachen, symmetrischen Spalt und die Scala verwenden. Trotzdem feinere Messvorrichtungen am Beobachtungsfernrohre vorhanden sind, kann man die Scala nicht vollständig entbehren, da sie vorzügliche Dienste bei der Beobachtung vorübergehend auftauchender

Erscheinungen, wie bei der Untersuchung von Funkenspectren, leistet; sie darf deshalb an einem Universalspectralapparat nicht fehlen.

Zu allen genaueren qualitativen Messungen von Emissions- und Absorptionserscheinungen wird man sich der Mikrometerschrauben bei gleichzeitiger eventueller Ersetzung des 60° Prismas durch das Rutherfordprisma mit Vortheil bedienen. Der Ocularspalt findet ebenfalls bei allen genauen Messungen, sowie bei Beobachtung lichtschwacher Erscheinungen Anwendung.

Durch Ersetzung des einfachen Spaltes durch den symmetrischen Doppelspalt wird der Apparat zur Ausführung jeder Art quantitativer Spectralanalysen geeignet. Bei Anwendung der ursprünglich von Vierordt angegebenen Methode geschah die Oeffnung des Doppelspaltes unsymmetrisch zur optischen Axe, so dass im Beobachtungsfernrohre Strahlen verschiedener Wellenlängen zum Vergleich kamen. Der hierdurch hervorgerufene Fehler nahm in manchen Fällen eine erhebliche Grösse an; sein Vorhandensein war der Grund, weshalb Glan und Hüfner andere Mittel der Lichtschwächung suchten und die Polarisationsspectrophotometer construirten. Dieser Fehler wird jedoch vollkommen compensirt, wenn die Oeffnung des Spaltes symmetrisch zur optischen Axe erfolgt, die Vierordt'sche Methode ist hierdurch einwurfsfrei geworden. Ich möchte dieses hervorheben, weil die Vierordt'sche Methode im Vergleich zu der Polarisationsspectrophotometrie in fast allen Lehrbüchern der Spectralanalyse stiefmütterlich behandelt, letztere der ersteren oft vorgezogen wird. Meiner Ansicht nach zeichnet sich die vervollkommnete Vierordt'sche Methode sogar vortheilhaft vor den von Glan und Hüfner angegebenen Methoden aus. Bei Anwendung letzterer ist die Genauigkeit der Resultate nämlich ausser von der Exactheit der Messvorrichtungen auch noch von derjenigen der Polarisationsprismen abhängig. Ferner absorbiren diese Polarisationsprismen eine beträchtliche Lichtmenge, was sich hauptsächlich in den lichtschwächeren Theilen des Spectrums unangenehm fühlbar macht. Es muss demzufolge der Eintrittsspalte eine grössere Breite gegeben oder mit geringeren Concentrationen gearbeitet werden, wodurch die Genauigkeit der Messungsresultate erheblich beeinträchtigt wird. Endlich besitzen die Polarisationsapparate den Nachtheil, dass sie nur zu dem einen Zweck der quantitativen Analyse gebraucht werden können, da die mit Mühe richtig justirten Polarisationsvorrichtungen nicht so ohne Weiteres entfernt und wieder angebracht werden können.

577. J. W. Brühl: Untersuchungen über die Molecularrefraction organischer flüssiger Körper von grossem Farbenzerstreuungsvermögen.

[Mit theilweiser Benutzung einer Abhandlung in Liebig's Ann. Bd. 235, S. 1 für die Berichte bearbeitet vom Verfasser.]

(Eingegangen am 18. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren habe ich nachgewiesen, dass zwischen Lichtbrechungsvermögen und chemischer Constitution organischer Verbindungen einfache Beziehungen bestehen, welche zur Erforschung der atomistischen Structur dieser Körper benutzt werden können. Ich zeigte, dass die einwerthigen Elemente, und nur diese allein eine unveränderliche Atomrefraction besitzen, während der Refractionswerth der polyvalenten Atome je nach ihrer Sättigung variirt, für jeden bestimmten Sätttigungsgrad aber ebenfalls constant ist. Es wurde dies sowohl für den Kohlenstoff als auch den Sauerstoff von mir nachgewiesen und ist später von R. Nasini auch für den Schwefel wahrscheinlich gemacht worden. Bei diesem Element scheinen indessen die Verhältnisse complicirterer Natur zu sein, was vielleicht sowohl darin seinen Grund haben mag, dass der Schwefel zwei-, vier- und sechswerthig auftreten kann, als auch in der meist sehr bedeutenden Dispersivkraft seiner Verbindungen. Auch von der Qualität der mit ihm verketteten Atome scheint der Refractionswerth des Schwefels mehr beeinflusst zu werden als dies bei anderen Elementen der Fall ist. Aus diesen Gründen schliesse ich vor der Hand die Schwefelverbindungen von meinen Betrachtungen aus, um zunächst die einfacheren Gesetzmässigkeiten bei dem C, H, O, N und Halogen-haltigen organischen Körpern im flüssigen Aggregatzustande gründlicher kennen zu lernen.

Für den Kohlenstoff hatte ich gefunden, dass seine Atomrefraction constant ist in den gesättigten Verbindungen desselben, z. B. denjenigen der Fettreihe. In den Reihen der Aethylen- und der Acetylenabkömmlinge besitzt dagegen das ungesättigte Kohlenstoffatom einen höheren Refractionswerth, so dass aus dem Grade der Erhöhung auf die Zahl vorhandener Aethylen- oder Acetylengruppen geschlossen werden kann. Denn es stellte sich heraus, dass das moleculare Brechungsvermögen durch eine solche Bindung um einen nahezu gleichen Betrag wächst, gleichgültig wie sonst die Atome gruppirt sein mögen und dass das Refractionsincrement der Anzahl solcher unvollständiger (so genannter doppelter und dreifacher) Bindungen annähernd proportional sei.

Diese Regel ergab sich mit befriedigender Genauigkeit bei Körpern, welche bis zu drei Aethylenbindungen enthalten und sie ist seither

durch die Untersuchungen zahlreicher Forscher bestätigt worden. Ich machte aber seiner Zeit gleich die Beobachtung, dass Substanzen, in denen mehr als drei Aethylengruppen vorkommen, jene Regel meist nicht mehr in hinreichender Schärfe erkennen lassen, und als sehr wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung bezeichnete ich das gewöhnlich höchst bedeutende Dispersionsvermögen solcher Stoffe, durch welches die Molecularrefraction beeinflusst, nämlich gesteigert und zwar in unbekanntem Maasse gesteigert wird.

Inzwischen hat Hr. R. Nasini, zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. O. Bernheimer, eine Anzahl von Körpern mit vier und fünf Aethylengruppen spectrometrisch untersucht und gefunden, dass die beobachtete Molecularrefraction in manchen Fällen eine grössere ist als nach den von mir aufgestellten Regeln erwartet werden sollte. Er glaubt sich hierdurch zu der Schlussfolgerung berechtigt, dass die gedachte Regel falsch, eine Illusion sei. Es scheint mir indessen, dass diese Behauptung die Grenzen einer vorsichtigen Kritik überschreite und in keiner Weise haltbar sei. Denn ich hatte ja schon von vornherein meine Regel auf Körper mit mässiger Dispersion beschränkt und ausdrücklich darauf hingewiesen, dass und aus welchen Gründen Substanzen, welche vier und mehr Aethylenbindungen enthalten, jener Regel nicht mehr in allen Fällen mit genügender Genauigkeit werden folgen können. In der That beziehen sich denn auch alle jene Beobachtungen Nasini's, welche eine zu grosse Molecularrefraction ergeben, auf Stoffe von ganz enormer Dispersivkraft. Dass die Regel der Refractionsproportionalität hierdurch nicht umgestossen wird und sehr wohl geeignet ist als Hülfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution benutzt zu werden, soll hier des Näheren nachgewiesen werden.

§ 1. Obwohl ich bereits früher [1]) auf den Einfluss, welchen die verschiedene Dispersion der Körper auf ihren Brechungsindex und daher auf ihre Molecularrefraction ausübt, aufmerksam gemacht habe, so erscheint es doch wegen des actuellen Interesses des Gegenstandes angezeigt ihn an dieser Stelle nochmals kurz zu besprechen.

Die Brechungsindices aller normal dispergirender Stoffe wachsen bekanntlich fortlaufend mit abnehmender Wellenlänge, d. h. in der Richtung vom rothen zum violetten Theile des Spectrums. Dieses Wachsthum, oder die Dispersion, ist aber kein der Abnahme der Wellenlänge proportionales, sondern es schreitet in immer stärker werdender Progression fort, je kleiner die Wellenlänge wird. Wenn z. B. im rothen Theile des Spectrums für eine Abnahme der Wellenlänge λ von $\frac{1}{10000}$ Millimeter ein Zuwachs des Brechungsindex von einer

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 200, S. 166.

Einheit der zweiten Decimale stattfindet, so dass etwa an der rothen Grenze des sichtbaren Spectrums, bei $\lambda = 0.00076$ mm (Linie A Fraunhofer's) der Brechungsindex $n = 1.50$, an der Grenze von Roth und Orange, bei $\lambda = 0.00066$ (Linie C Fraunhofer's) aber $n = 1.51$ ist, so kann für dieselbe Wellenlängen-Verminderung im mittleren Theil des Spectrums, etwa von $\lambda = 0.00059$ (Linie D im Gelb) bis $\lambda = 0.00049$ (Linie F im Blaugrün) der Index um 2 Einheiten und im violetten Theile des Spectrums bis zur Linie H ($\lambda = 0.00039$) um 4 Einheiten der zweiten Decimale wachsen. Man hätte also

Farbe	Spectral-Linie	Wellenlänge λ	Brechungsindex n	Diff. von n für $\lambda = 0.0001$ mm
Roth	A	0.00076	1.50	0.01
Orangeroth	C	0.00066	1.51	0.014
Gelb	D	0.00059	1.52	0.02
Blaugrün	F	0.00049	1.54	0.04
Violett	H	0.00039	1.58	

Die Ausdehnung des Spectrums, oder das Wachsthum des Brechungsindex mit abnehmender Wellenlänge, welches die Grösse der Dispersion zahlenmässig ausdrückt, ist nun bei den verschiedenen Körpern mehr minder verschieden und daraus ergiebt sich unmittelbar, dass das Verhältniss der Brechungsindices zweier Körper für eine bestimmte Lichtart (Wellenlänge) nicht auch ohne Weiteres für jede andere Lichtart gilt. Es wird vielmehr nur dann für alle Wellenlängen gleich sein, wenn die Dispersion der beiden Körper identisch ist. Je verschiedener dieselbe aber ist, desto mehr wird für jede besondere Lichtart das Verhältniss der Brechungsindices der Körper variiren. Da nun die Veränderlichkeit des Brechungsindex mit der Wellenlänge um so stärker wird je mehr diese abnimmt, so ist es klar, dass man für vergleichende Untersuchungen einen Strahl möglichst grosser Wellenlänge zu Grunde legen wird, um diese Variabilität auf das thunlich geringste Maass zu beschränken. Am vortheilhaftesten wäre es überhaupt kein sichtbares Licht, sondern einen Strahl im dunkeln Ultraroth, also einen Wärmestrahl grosser Wellenlänge zu benutzen. Wegen der Schwierigkeit solcher Messungen hat man aber bisher darauf verzichten und sich mit einem dem rothen Ende des sichtbaren Spectrums möglichst genäherten Strahle (meist für die Fraunhofer'sche Linie A oder C) begnügen müssen.

Es ist nach Obigem verständlich, dass man beim Vergleich des Brechungsquotienten eines stark dispergirenden mit solchen schwach zerstreuender Körper für ersteren einen Werth benutzt, welcher grösser ist als er bei gleicher Dispersion der verglichenen Objecte sein würde.

Man wird somit für den dispergenteren Körper ein zu grosses Brechungsvermögen (Molecularrefraction) finden und zwar wird dieser Refractionsüberschuss allgemein um so beträchtlicher sein, je grösser die Farbenzerstreuung der betreffenden Substanz ist.

Die Erfahrung hat nun gelehrt, dass bei einer sehr zahlreichen Reihe von Verbindungen die Verschiedenheit der Dispersion nicht bedeutend genug ist, um die zwischen dem Brechungsvermögen und der Körperstructur erkennbaren Beziehungen erheblich abzuändern und unkenntlich zu machen. Es genügt dann einen Strahl aus dem rothen Theile des Spectrums den vergleichenden Untersuchungen zu Grunde zu legen. Eine Anzahl von Stoffen besitzt dagegen eine so starke Dispersion, dass der Brechungsindex beziehungsweise die Molecularrefraction hierdurch zu sehr verändert und zwar vergrössert erscheint, um noch unmittelbar zu irgend welchen Schlussfolgerungen benutzt werden zu können. In solchen Fällen müsste es natürlich von hohem Werthe sein, wenn es gelänge diesen störenden Einfluss der verschiedenen Dispersion auf irgend eine Weise zu beseitigen.

Einen Weg hierzu schien die bekannte Theorie der Lichtbrechung und Dispersion von Cauchy zu bieten. Ausgehend von der Beobachtung, dass die Brechungsindices aller normal zerstreuenden Mittel (anomale Dispersion vor damals noch unbekannt) mit wachsender Wellenlänge immer kleiner werden, machte Cauchy die Annahme, dass diese Verminderung stetig fortschreite, bis die Wellenlänge einen unendlich grossen Werth erreicht und eine weitere Abnahme des Brechungsindex somit nicht mehr stattfinden kann. Seine Rechnungen führten ihn zu dem Schlusse, dass dieses Minimum des Index für jede Substanz grösser als 1 sei und einen ihr specifischen Werth darstelle. Diese Grösse würde also den von der verschiedenen Dispersion der Körper unabhängigen Grenzwerth des Brechungsindex bilden und das eigentliche Maass für das Refractionsvermögen sein. Als einfachsten Ausdruck dieser Theorie gab Cauchy die Formel:

$$n = A + \frac{B}{\lambda_2} + \frac{C}{\lambda_4} + \ldots$$

in welcher n und λ Brechungsquotient und Wellenlänge, A, B, C Constanten bezeichnen. Aus der Gleichung folgt, dass für $\lambda = \infty$, $n = A$ wird und diese Grösse somit den vom Einfluss der Dispersion freien Refractionswerth darstellt.

Für Behandlung physikalischer Probleme hatte man sich dieser Formel bereits vielfach bedient, ich versuchte es sie auch für chemische Zwecke nutzbar zu machen, indem ich bei meinen Untersuchungen in den Ausdruck der Molecularrefraction anstatt des rohen Brechungsquotienten auch den obigen Grenzwerth A einführte.

§ 2. Bis dahin hatte ich mich der vorstehenden Cauchy'schen Gleichung nur in ihrer einfachsten Gestalt, also mit zwei Gliedern, bedient. Aus einem Paar für verschiedene Wellenlängen beobachteter Brechungsindices und mit Hilfe zweier Gleichungen von der Form

$$n = A + \frac{B}{\lambda_2}$$

lassen sich dann also die Constanten A und B ableiten. Auf die Hinlänglichkeit dieser mit zwei Gliedern abgebrochenen Interpolationsformel wird geprüft, indem man mit Hilfe der berechneten Constanten A und B die Brechungsindices für andere Lichtstrahlen ermittelt und die so abgeleiteten Werthe mit den für die betreffenden Wellenlängen wirklich beobachteten vergleicht.

Es ergab sich, dass die zweigliedrige Formel zur hinreichend genauen Interpolation von Brechungsindices anwendbar ist: bei allen Körpern der Fettreihe, ferner bei den ungesättigten mit einer und mit zwei Aethylengruppen, bei den Acetylenderivaten und der Mehrzahl der einfachen Benzolabkömmlinge. Das heisst also, dass für diese Arten von Verbindungen der dispersionsfreie Grenzwerth A des Brechungsquotienten mittelst einer zweigliedrigen Interpolationsformel mit genügender Genauigkeit bestimmbar erscheint.

Es zeigte sich nun, dass wenn man die in Bezug auf den Brechungsquotienten für rothes Licht (Linie A oder C) aufgefundenen Relationen zwischen Molecularbrechung und Körperbeschaffenheit prüft, indem in den Ausdruck für die Molecularrefraction $(n-1)\frac{P}{d}$ an Stelle des direct beobachteten Brechungsindex n der für unendlich grosse Wellenlänge berechnete Grenzwerth A gesetzt wird, dass dann jene Beziehungen bestätigt werden. In der Fettreihe ergeben sich alle Resultate mit gleicher Genauigkeit, ob man nun den direct beobachteten Index n oder den dispersionsfreien Werth A benutzte. Bei den Reihen der ungesättigten Verbindungen, namentlich den Benzolabkömmlingen, welche sich durch ein erheblich stärkeres Dispersionsvermögen auszeichnen, fand man sogar, wie zu erwarten war, eine vollständigere Regelmässigkeit der Beziehungen, bessere Uebereinstimmung der Zahlen, wenn man sich des dispersionsfreien Refractionswerthes A bediente. Denn durch den Einfluss intensiverer Farbenzerstreuung wird, wie im vorigen § auseinander gesetzt wurde, der direct beobachtete Brechungsindex verschoben, die Molecularrefraction zu gross gefunden.

Als nun die Beobachtungen auf Körper mit vier und mehr Aethylenbindungen ausgedehnt wurden, bei welchen Substanzen es sich herausstellte, dass sie in der Mehrzahl der Fälle eine sehr bedeutende Dispersion ausüben, da zeigte es sich, dass die auf den Brechungsindex des rothen Lichtes bezogene Molecularrefraction

meistens gar nicht mehr anwendbar ist. Denn man erhielt hier Werthe, welche die aus der Constitution der Körper theoretisch abgeleiteten um einen so grossen Betrag überschritten, dass alle bisher bestätigten Beziehungen zwischen Körperbeschaffenheit und molecularer Brechung gänzlich verdunkelt wurden. Zur Veranschaulichung dieses Thatbestandes seien hier nur einige Beobachtungen angeführt, welche in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind.

		$(n_\alpha - 1)\frac{P}{p}$		Differenz
		beobachtet	berechnet	
Styrol	$C_8 H_8 \mid\!=_4$	61.92	59.60	+ 2.32
Zimmtalkohol . . .	$C_9 H_{10} O' \mid\!=_4$	73.81	70.00	+ 3.81
Zimmtaldehyd . . .	$C_9 H_8 O'' \mid\!=_4$	76.52	68.00	+ 8.52
Zimmtsaures Aethyl .	$C_{11} H_{12} O' O'' \mid\!=_4$	92.64	86.00	+ 6.64
Methyldiphenylamin .	$C_{12} H_{13} N' \mid\!=_6$	106.69	101.45	+ 5.24

Die zweite Columne dieser Tabelle enthält die Constitutionsformel der betreffenden Körper, in der für die Berechnung der theoretischen Molecularrefraction bequemsten Form. Es wird also das einfach verkettete Sauerstoffatom mit O', das im Carbonyl gebundene mit O'' bezeichnet, während für die Aethylenbindung (s. g. doppelte) ein besonderes Symbol $\mid\!=$ eingeführt wird, dessen ich mich auch in der Folge bediene. In der dritten Columne findet man die beobachtete Molecularrefraction, bezogen auf den Brechungsindex n_α der rothen Wasserstofflinie α, welche mit Fraunhofer's C coincidirt. Zur Berechnung der in der vierten Rubrik enthaltenen theoretischen Molecularbrechung sind die schon früher mitgetheilten Atomrefractionen der Elemente benutzt worden. Als Refractionsäquivalent der Aethylenbindung $\mid\!=$ wurde der Werth 2.3 angenommen.

Wie man sieht ergeben sich zwischen der beobachteten und der berechneten Molecularbrechung so bedeutende Differenzen, dass von einer auch nur rohen Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie nicht die Rede sein kann. Denn die etwaigen Beobachtungsfehler erreichen gewöhnlich für das specifische Brechungsvermögen kaum den Werth 0.004 und für das moleculare also 0.4 für jedes 100 des Moleculargewichts. Beim Zimmtaldehyd mit dem Moleculargewicht 132 würde also der mögliche Versuchsfehler 0.5 im Maximum betragen, während die gefundene Differenz 8.52 diesen Werth um das 17fache übertrifft.

Es war nun für solche mit ganz besonders starker Dispersion ausgestatteten Substanzen von grundsätzlicher Bedeutung festzustellen,

ob die zwischen der theoretischen und der thatsächlich gefundenen Molecularrefraction auftretenden Differenzen bei Anwendung der Cauchy'schen Formel behufs Beseitigung des Einflusses der Dispersion wirklich verschwinden.

Die Formel wurde zunächst wieder in der einfachsten Gestalt, d. h. mit zwei Gliedern benutzt. Es ergab sich da, dass unter Zugrundelegung des so ermittelten Grenzwerthes A in der That eine bessere Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der auf diesen »dispersionsfreien« Index bezogenen theoretischen Molecularbrechung stattfindet. Es bleiben indessen auch in diesem Falle Differenzen, welche die möglichen Versuchsfehler bei weitem überschreiten und zwar findet man wieder die »beobachteten« Werthe zu gross. Man konnte die Ursache dieser immer noch auftretenden Differenzen darin vermuthen, dass der Werth A bei solchen stark zerstreuenden Substanzen sich nicht genau genug mittelst einer zweigliedrigen Interpolationsgleichung ableiten lasse und auf diese Weise sich zu gross ergebe. Dass wirklich bei diesen dispergenteren Mitteln die zweiconstantige Gleichung nicht mehr hinreichend genau ist, zeigte sich, indem man mittelst der Constanten A und B intermediäre, d. h. nicht zur Constantenableitung benutzte, Brechungsindices zu interpoliren versuchte. Die zwischen den beobachteten und den interpolirten Indices auftretenden bedeutenden Unterschiede erwiesen die Unzulänglichkeit der zweigliedrigen Formel.

Es war demnach geboten bei solchen dispergenten Körpern einen strengeren Interpolationsausdruck zur Ermittlung des für unendliche Wellenlänge geltenden Refractionswerthes A zu benutzen. Man konnte erwarten, dass in diesem Falle der Werth A und daher auch die mittelst desselben abgeleitete »beobachtete« Molecularbrechung kleiner und also mit der »berechneten« oder theoretischen in bessere Uebereinstimmung gebracht werden würde.

Der Versuch hat aber diese Vermuthung nicht bestätigt, sondern das grade Gegentheil ergeben. Als nämlich statt der zweigliedrigen Cauchy'schen Formel eine solche mit drei Constanten angewandt wurde, zeigte es sich, dass der Werth A nicht kleiner sondern immer grösser gefunden wird als im ersteren Falle. Und zwar ist diese Vergrösserung um so erheblicher je bedeutender die Dispersion des betreffenden Körpers ist.

Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse führe ich hier nur einige Beispiele an, indem ich im Uebrigen auf das in meiner ausführlichen Abhandlung enthaltene reiche Material verweise:

I.	II. A der 2 gliedr. Formel	III. (A — 1) $\frac{P}{d}$ beob.	IV. (A — 1) $\frac{P}{d}$ ber.	V. Differenz	VI. A der 3 gliedr. Formel	VII. (A — 1) $\frac{P}{d}$ beob.	VIII. (A — 1) $\frac{P}{d}$ ber.	IX. Differenz
Zimmtalkohol	1.5431	69.70	67.35	+ 2.35	1.5525	70.92	67.35	+ 3.57
Zimmtsaures Aethyl	1.5146	86.33	82.94	+ 3.39	1.5304	89.00	82.94	+ 6.06
Zimmtaldehyd	1.5507	69.25	65.35	+ 3.90	1.5826	73.26	65.35	+ 7.91

Die Körper in vorstehender Tabelle sind nach der Länge ihrer Spectra, also nach der Grösse der Dispersion geordnet. Der Zimmtalkohol besitzt von diesen Stoffen das kleinste Zestreuungsvermögen. Vergleicht man nun die Werthe von A, welche mittelst der zweigliedrigen Formel Cauchy's erhalten wurden (Columne II) mit denjenigen, die sich aus der dreigliedrigen $n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$, ergaben (Columne VI), so erkennt man in der That, dass die letzteren stets die grösseren sind und dass ferner dieser jeweilige Zuwachs des Werthes von A mit der Dispersion steigt.

Die Columne IV und VIII enthält die aus den Constitutionsformeln der betreffenden Körper »berechnete« Molecularrefraction, also die Grösse, welche durch Summirung der für den dispersionsfreien Brechungsindex geltenden Refractionswerthe der Bestandtheile der Verbindung gefunden wird. In Columne III ist die »beobachtete« Molecularrefraction verzeichnet, in deren Ausdruck für A der nebenstehende Werth aus der zweigliedrigen Cauchy'schen Formel eingeführt werde. Die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung (Columne V) sind bei allen diesen Köpern, wie man sieht, zwar kleiner als die vorher für $n\alpha$ gefunden, aber immerhin noch viel zu erheblich.

Es ist nun selbstverständlich, dass die Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie noch mangelhafter werden muss, wenn in die Formel der Molecularrefraction statt des vorigen A dasjenige eingeführt wird, welches man aus den Brechungsquotienten der Körper mit Hülfe der dreigliedrigen Gleichung erhält. Denn der so abgeleitete Werth von A ist ja immer der grössere. Die drei letzten Columnen der Tabelle zeigen, einen wie bedeutenden Einfluss auf das Endresultat diese Erhöhung von A ausübt. Mit Benutzung des Werthes von A, welchen die dreigliedrige Formel liefert, wächst die »beobachtete« Molecularbrechung in Columne VII so sehr, dass die Differenzen in

Columne IX zum Theil doppelt so gross werden als die erstbetrachteten in Columne V.

Vergleicht man die mit der dreiconstantigen Formel erhaltenen Differenzen aus Columne IX mit denjenigen, welche wir vorher S. 2751 mit Bezug auf den Brechungsindex $n\alpha$ für rothes Wasserstofflicht fanden, so ergiebt sich, dass dieselben nahezu gleich sind.

Es ist damit erwiesen, dass die Anwendung des vermeintlich dispersionsfreien Werthes A der Cauchy'schen Gleichung anstatt des direct beobachteten Brechungsindex $n\alpha$ für chemische Zwecke von gar keinem Vortheil ist. Der Einfluss der Dispersion der Körper auf ihr Brechungsvermögen kann hierdurch keinesfalls beseitigt werden und um so weniger, wenn man statt der zweiconstantigen Formel die genauere mit drei Gliedern benutzt.

Dieser Umstand musste zu der Anschauung führen, dass die Cauchy'sche Theorie grundsätzlich falsch sei und es gar nicht ermögliche den Brechungswerth für unendlich grosse Wellenlängen zu ermitteln. Eine eigens zu diesem Zwecke angestellte Untersuchung hat die gedachte Vermuthung in vollem Umfang bestätigt. Ich kann jedoch hier auf den Beweis nicht eingehen. Derselbe wird den Gegenstand einer besonderen, demnächst folgenden Arbeit bilden.

Da es sich herausgestellt hat, dass weder die gewöhnliche Dispersionsformel Cauchy's noch auch irgend eine andere aus dessen oder aus anderen Theorien abgeleitete befähigt ist den Refractionswerth für unendlich grosse Wellenlänge zu ermitteln, muss man zur Zeit auf den Versuch den Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper auf ihr Brechungsvermögen auf theoretischem Wege zu beseitigen Verzicht leisten. Es bleibt nichts anderes übrig als den Brechungsindex für eine möglichst grosse Wellenlänge zu benutzen und ihn hinzunehmen wie ihn eben die Beobachtung unmittelbar liefert, d. h. mit der Dispersion behaftet. Durch den Versuch muss dann festgestellt werden bis zu welcher Grösse der Dispersion die Zahlenergebnisse noch zu Schlüssen benutzt werden dürfen und von welcher Grenze ab sie durch den Einfluss der Zerstreuung unsicher gemacht werden. Es lässt sich dann sogar hoffen, dass durch Sammeln eines genügenden Beobachtungsmaterials dieser Einfluss zahlenmässig bestimmbar und auf empirische Weise eliminirbar werden wird.

§ 3. Bekanntlich wurde als Maass des Lichtbrechungsvermögens von Newton der Ausdruck $\frac{n^2-1}{d}$ aufgestellt und von Laplace behauptet, dass dieser Werth für jede Substanz eine constante, von Druck, Temperatur und Aggregatzustand unabhängige Grösse sei. Es stellte sich jedoch bald heraus, dass diese Annahme irrig sei und von Gladstone und Dale wurde gefunden und von mehreren anderen

Forschern bestätigt, dass die Relation $\frac{n-1}{d}$ dem Postulat der Constanz viel näher entspreche. Obwohl nun diesem rein empirischen Ausdruck keinerlei theoretische Deutung beigelegt werden konnte, wurde er doch seither allgemein und mit Recht zur Grundlage chemisch optischer Unternehmungen genommen, weil er das von dem zufälligen Zustande der Körper am wenigsten abhängige, daher also das zur Zeit vollkommenste Maass des Lichtbrechungsvermögens darstellt. Alles was wir bisher von Beziehungen zwischen materieller Beschaffenheit und Refractionskraft der verschiedenen Stoffe wissen, ist in der That der Benutzung jenes empirischen Maasses zu verdanken.

Vor einigen Jahren (1880) sind nun die Physiker H. A. Lorentz in Holland und L. Lorenz in Dänemark auf Grund ganz verschiedener theoretischen Untersuchungen zu dem gleichlautenden und daher um so bedeutungsvolleren Resultate gelangt, dass als charakteristischer Ausdruck des Refractionsvermögens die Relation $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ zu betrachten sei, welche ebenfalls von Druck, Temperatur und Aggregatzustand unabhängig sein müsse, was auch durch Versuche dieser Forscher thatsächlich bestätigt werde. Durch die Arbeiten von L. Lorenz und seines Schülers K. Prytz wurde nun weiter festgestellt, dass während für ein und denselben Körper beim Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Aggregatzustand der Zahlenwerth jener theoretischen Relation merklich constant bleibt, in Bezug auf die empirische Grösse $\frac{n-1}{d}$ sehr viel stärkere Schwankungen stattfinden. Dasselbe wurde neuerdings (1884) von L. Bleekrode[1]) für eine grössere Anzahl leicht coërcibler Gase, wie Schweflige Säure, Cyan etc. nachgewiesen. Es ist danach zweifellos, dass die neue Refractionsconstante von dem zufälligen Zustande der Körper weniger abhängig ist als die ältere und somit vor dieser schon aus dem Grunde den Vorzug verdient. Dazu kommt noch, dass die letztere nichts anderes als eine empirische angenäherte Relation zwischen Brechungsquotient und Dichte darstellt, über deren Ursache man sich gar keine Rechenschaft geben kann, während die neue Formel theoretisch begründet wurde. In jüngster Zeit ist nun eine Arbeit von Franz Exner[2]) erschienen, welche mir leider, wie auch die oben erwähnte von Bleekrode, zu spät bekannt geworden ist, um noch für meine in den

---

[1]) L. Bleekrode, Récherches expérimentales sur la réfraction des gaz liquéfiés. Journ. d. physique (2) IV (1885) p. 109; Proceed. Lond. Roy. Soc. No. 233 (1884).

[2]) Franz Exner. Ueber eine neue Methode der Bestimmung der Grösse der Moleküle. Monatshefte d. Chemie VI (1885) S. 249. Referat von Horstmann in diesen Berichten XVIII (III) 355.

Annalen publicirte Abhandlung verwerthet werden zu können, und eine so interessante Definition für die neue Refractionsconstante liefert, dass eine Erwähnung an dieser Stelle desshalb wünschenswerth erscheint.

Die sogenannte Dielektricitäts-Constante, welche die Wirkung des umgebenden nichtleitenden Mediums (Dielectricums) auf electrische Massen ausdrückt, hängt nach Clausius[1]) wesentlich ab von dem Verhältniss der wahren zur scheinbaren Raumerfüllung innerhalb der isolirenden Substanz — vorausgesetzt, dass die nach Faraday leitend gedachten und durch leere Räume getrennten Molekeln des isolirenden Mediums kugelförmig sind. Man hat dann das Verhältniss

$$K = \frac{1+2v}{1-v}; \qquad v = \frac{K-1}{K+2}$$

wo K die Dielektricitäts-Constante, v den durch Materie wirklich eingenommenen Raumtheil der Volumeneinheit des Dielektricums, oder das Verhältniss des von der Masse der Molekeln thatsächlich erfüllten zu dem scheinbar von ihnen occupirten Raume, darstellt.

Aus der Maxwell'schen Theorie des Lichtes folgt nun, dass die Dielektricitäts-Constante eines Körpers identisch ist mit dem Quadrat seines Brechungsindex, $K = n^2$, welche Beziehung durch Boltzmann's Untersuchungen[2]) für gasförmige und feste Isolatoren bestätigt wurde. Man kann demnach auch setzen:

$$v = \frac{n^2-1}{n^2+2}$$

Durch Division dieses Raumverhältnisses v in die Dichte d der Körper erhält man offenbar das »wahre spezifische Gewicht« $\frac{d}{v}$ derselben, d. h. das Gewicht der ohne Zwischenräume mit Materie ganz ausgefüllten Volumeinheit.

Indem man nun mit diesem Werthe in das Moleculargewicht P dividirt, ergiebt sich das »wahre Molecularvolumen«, das ist der von der Molekel eines Körpers thatsächlich eingenommene Raum:

$$\frac{v}{d}P = \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d},$$

welcher also mit der theoretischen Molecular-Refractionsconstanten identisch ist. Es besteht also eine höchst interessante Beziehung zwischen diesem Werth und dem gewöhnlich bestimmten, d. h. scheinbaren Molecularvolumen.

Es ist z. B. das scheinbare Molecularvolumen des Wassers bei 20^0: $\frac{P}{d_4^{20}} = \frac{18}{0.9983} = 18{,}03$, das wahre dagegen oder die Molecular-

---

[1]) Clausius, Die mechanische Behandlung der Elektricität, III. Abschn.
[2]) Boltzmann, Wien. Akad. Ber. Bd. 67 u. 69 (1873—74).

refraction (bezogen auf rothes Wasserstofflicht α): $\left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{P}{d_4^{20}} = 3{,}69$.

Die Wassermolekeln füllen also nur den $\frac{18{,}03}{3{,}69} = 4{,}886$ten oder angenähert den fünften Theil des vom Wasser eingenommenen Raumes aus. Die relative Raumerfüllung $v = \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}$ oder der sogenannte Condensationscoëfficient ist also für Wasser $= \frac{1}{4{,}886}$.

Man sieht nun auch ein, dass und warum der obige Ausdruck der Molecularrefraction oder das wahre Molecularvolumen einfachere und leichter zu ermittelnde Beziehungen zu der Körperbeschaffenheit liefern wird als das scheinbare Molecularvolum. Denn dieses ist ein mit der Temperatur variabler und von dieser bei den verschiedenen Substanzen in verschiedener Weise abhängiger Werth, während das wahre Molecularvolumen von Aenderungen der Temperatur und auch des Aggregatzustandes unabhängig sein muss. Es ändern sich eben hierbei nur die Abstände der Molekeln, ihr Volumen aber nicht oder nur unmerklich. Auf diese Weise erklärt sich also auch die Constanz des theoretischen Refractionsausdruckes.

Die Gleichheit von Dielektricitäts-Constante und Brechungsindex, $K = n^2$, gilt nun strenge nur in Bezug auf einen von der Dispersion nicht beeinflussten, also für einen Brechungsindex unendlicher Wellenlänge. Sie wird also thatsächlich um so genauer stattfinden, je grösser die den Untersuchungen zu Grunde gelegte Wellenlänge ist. So wird es verständlich, dass auch der theoretische Refractionswerth $\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$ keine absolute, sondern nur immer eine angehäherte Constanz zeigt.

Die Beziehung zwischen Raumerfüllung v und Dielektricitäts-Constante $K = n^2$ besteht nun ferner, wie schon erwähnt, nur in so weit als die materiellen Partikel des dielektrischen Mediums als kugelförmig angenommen werden dürfen, welche Bedingung jedenfalls nur selten und strenge niemals erfüllt sein wird. Es wird nun v um so grösser gefunden, je mehr die Form der Molekel von der Kugel abweicht und eine Dimension vorherrscht. Die Bestimmung von v ergiebt nämlich immer nur die relative Raumerfüllung einer Kugel, welche die Molekel einhüllen würde, d. h. der Kugel, deren Durchmesser gleich ist der grössten Dimension der Molekel. Es wird also immer nur ein Näherungswerth, nämlich die obere Grenze des Raumverhältnisses v gefunden, welche der Wirklichkeit um so mehr entsprechen wird, je ähnlicher die Form der Molekel der Kugelgestalt ist.

Die genaue Grösse des wahren Molekularvolumens oder den strengen Ausdruck des molekularen Refractionsvermögens wird man,

wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, erst denn erhalten können, wenn es möglich wird, den von der Dispersion unabhängigen Brechungsindex zu ermitteln und es ferner gelingt, in der Formel eine Correction für die verschiedene Gestalt, welche die Molekeln der verschiedenen Körper besitzen, anzubringen. Bis dahin werden wir uns mit dem Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ begnügen müssen, welcher den zur Zeit genausten Näherungswerth der Molecularrefraction oder des wahren Molecularvolumens darstellt und jedenfalls für chemische Zwecke brauchbarer sein wird als die für willkürlich gewählte Temperaturen, z. B. irgend welche gleichen, oder solche gleicher Dampfspannungen, geltenden Relationen des scheinbaren Molecularvolumens.

§ 4. Nachdem durch physikalische Untersuchungen eine theoretisch begründete Constante für das Refractionsvermögen aufgestellt worden war, erschien es nothwendig zu prüfen, welche Beziehungen zwischen der mit dieser Constante gemessenen Molecularbrechung und der chemischen Beschaffenheit der Körper existiren, und namentlich, ob die mittelst der empirischen Relation $\frac{n-1}{d}$ gefundenen auch für die theoretische Geltung haben.

Diese Untersuchung hat vor einigen Jahren (1882) Hr. Landolt ausgeführt, indem er seine eigenen früheren Beobachtungen und einen grossen Theil der meinen auf den Ausdruck $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ umrechnete und die auf diesen Werth bezogene Molecularrefraction in derselben Weise wie dies vordem für die empirische Constante geschehen war, mit der chemischen Zusammensetzung der Körper verglich. Als Resultat dieser Arbeit ergab sich, dass in der That alle bisher mit der empirischen Formel $(n-1)\frac{P}{d}$ ermittelten Beziehungen zwischen der Molecularrefration organischer Verbindungen und ihrer atomistischen Structur auch bei Benutzung der theoretischen Constante $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ aufrecht erhalten bleiben und dass hiernach beide Formeln in chemischem Sinne gleichen Werth haben und zur Controlle der Resultate neben einander benutzt werden können.

Hr. Landolt war zu dieser Schlussfolgerung unzweifelhaft berechtigt, insofern er nämlich auf Grund des ihm zu Gebote stehenden Beobachtungsmaterials zu urtheilen hatte. Allein bei weiterer Ausdehnung der Untersuchungen, namentlich auf Substanzen mit sehr starker Farbenzerstreuung, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass jene Schlussfolgerung in der erwähnten allgemeinen Tragweite nicht aufrecht erhalten werden könne.

Von dem mir zur Verfügung stehenden reichen Material kann ich an diesem Orte nur beschränkten Gebrauch machen und führe dasselbe nur in dem Maasse an, als es zur Veranschaulichung der thatsächlichen Verhältnisse unumgänglich nothwendig ist. Diese erforderliche Anzahl von Beobachtungen findet man in der folgenden Tabelle auf Seite 2760 zusammengestellt.

Die Substanzen sind hier nach der Ausdehnung ihres Spectrums geordnet, welche durch die Differenz des Brechungsindices für die äussersten beobachteten Strahlen $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}$, ausgedrückt werden kann. Statt dieser Differenz darf auch die durch einen constanten Werth dividirte

$$\frac{n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}}{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}} = B$$

benutzt werden, welche mit dem sogenannten Dispersionscoëfficienten der zweigliedrigen Formel Cauchy's identisch ist. Derselbe kann offenbar als empirisches Maass der (partiellen) Dispersion dienen, wenn auch die Cauchy'sche Gleichung sonst (wie oben erwähnt) unbrauchbar ist. In Col. IV der vorstehenden Tabelle ist dieser Werth B als Maass der Dispersion angewendet worden.

Betrachtet man zunächst die Differenzen (Col. VII) zwischen beobachteter und aus der Constitutionsformel in Col. II berechneter Molecularrefraction $(n_\alpha - 1)\frac{P}{d}$, so zeigt sich, wie nach dem vorher Erörterten zu erwarten war, dass diese Differenzen mit wachsender Dispersion im Grossen und Ganzen zunehmen.

Vergleicht man nun die Zahlenwerthe der beobachteten »empirischen« Molecularbrechung in Col. V mit den in Bezug auf die »theoretische« Refractionsconstante sich ergebenden in Col. VIII, so findet man, dass die ersteren annähernd doppelt, genauer etwa $1^3/_4$ mal so gross sind. Wenn nun die beiden Ausdrücke der Molecularrefraction chemisch gleichwerthig wären und zu denselben Resultaten führten, so müssten offenbar auch die Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung für beide Refractionsconstanten in jener Relation stehen, d. h. also, in Bezug auf die Formel $(n_\alpha - 1)\frac{P}{d}$ müssten die Differenzen nahezu $1^3/_4$ mal so gross sein als für $\left(\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$. Eine Vergleichung der Columnen VII und X lehrt aber, dass dies keineswegs der Fall ist. Bei geringerer Dispersion findet allerdings, wie in der Tabelle beim Octylen, häufig ein solches Verhältniss annähernd statt. Aber selbst bei solchen schwach zerstreuenden Körpern ist dies durchaus nicht die Regel und man findet sehr oft die auf den

I.	II.	III. P	IV. B Cauchy's	V. $(n_a-1)\frac{P}{d}$ beobachtet	VI. $(n_a-1)\frac{P}{d}$ berechnet	VII. Differenz	VIII. $\left(\frac{n_a^2-1}{n_a^2+2}\right)\frac{P}{d}$ beobachtet	IX. $\left(\frac{n_a^2-1}{n_a^2+2}\right)\frac{P}{d}$ berechnet	X. Differenz
Octylen	$C_8H_{16}\vert=$	112	0.45	63.90	63.10	+0.80	38.61	38.26	+0.35
Allylmethylpropylcarbinol . . .	$C_8H_{16}O'\vert=$	128	0.47	66.68	65.90	+0.78	39.99	39.84	+0.15
Aethylhexyliden	$C_8H_{14}\vert=_2$	110	0.64	64.25	62.80	+1.45	38.47	37.96	+0.51
Isopropylallyldimethylcarbinol .	$C_9H_{18}O'\vert=$	142	0.66	74.28	73.50	+0.78	44.58	44.40	+0.18
Phenylpropylalkohol	$C_9H_{12}O'\vert=_3$	136	0.91	71.65	70.30	+1.35	41.75	41.72	+0.03
Benzoylchlorid	$C_7H_5ClO''\vert=_3$	140.5	1.23	63.46	61.67	+1.79	36.79	36.26	+0.53
Styrol	$C_8H_8\vert=_4$	104	1.31	61.64	59.60	+2.04	35.85	35.28	+0.57
Dimethylanilin	$C_8H_{11}N'\vert=_3$	121	1.38	69.76	66.95	+2.81	40.38	39.64	+0.74
Zimmtalkohol	$C_9H_{10}O'\vert=_4$	134	1.38	73.81	70.00	+3.81	42.42	41.42	+1.00
Zimmtsaures Aethyl	$C_{11}H_{12}O'O''\vert=_4$	176	1.62	92.64	86.00	+6.64	53.62	50.80	+2.82
Methyldiphenylamin	$C_{13}H_{13}N'\vert=_6$	183	1.65	106.69	101.45	+5.24	60.62	59.46	+1.16
Zimmtaldehyd	$C_9H_8O''\vert=_4$	132	2.50	76.52	68.00	+8.52	43.51	40.10	+3.41

empirischen Refractionsausdruck bezogene Differenz viel bedeutender. Dies zeigt sich z. B. bei den an zweiter, dritter und vierter Stelle der Tabelle angeführten Verbindungen. Bei intensiverer Dispersion findet man nun, wie in der Tabelle schon beim Phenylpropylalkohol, dass die »empirische« Refractionsconstante fast immer weit grössere Differenzen ergiebt, häufig drei, vier und fünffach so grosse als die theoretische. Es zeigt sich somit, dass die beiden Refractionsausdrücke durchaus nicht immer zu denselben Resultaten führen. Dies findet allgemein nur statt bei den Körpern der Fettreihe, bei den ungesättigten dagegen nur wenn die Dispersion eine mässige ist und selbst dann nicht ausnahmslos. Da somit die Uebereinstimmung zwischen der beobachteten und der aus der Körperstructur berechneten Molecularrefraction in Bezug auf die theoretische Constante eine viel bessere ist, so gebührt derselben wie in physikalischer so auch in chemischer Hinsicht entschieden der Vorzug vor dem empirischen Refractionsausdruck. Die bedeutenden, vielfach geradezu colossalen Differenzen, welche der letztere ergiebt, rühren demnach durchaus nicht allein von dem Einfluss der Dispersion her, sondern sind vielmehr, und sogar zum wesentlichsten Theil, in der Beschaffenheit jener Constante selbst zu suchen, welche eben nicht das richtige Maass für das Refractionsvermögen darzustellen scheint.

Der Versuchsfehler bei Bestimmung des specifischen Brechungsvermögens $\frac{n_\alpha^2 - 1}{(n_\alpha^2 + 2)\,d}$ beträgt ungefähr 0.0027 oder für die Molecularrefraction circa 0.27 für jedes 100 des Moleculargewichts P. Vergleicht man nun die Differenzen in Col. X mit den Werthen von P in Col. III, so ergiebt sich, dass eine wesentliche und in's Gewicht fallende Ueberschreitung dieser Fehlergrenzen erst bei sehr starker Dispersion, wie diejenige des Dimethylanilins oder des Zimmtalkohols, stattfindet. Die empirische Refractionsconstante liefert dagegen, wie aus Col. VII ersichtlich, schon bei viel geringerer Dispersion so bedeutende Differenzen, dass sie zur Ermittelung der Constitution nicht mehr mit Sicherheit benutzt werden und betreffs der Anzahl vorhandener Aethylenbindungen vielfach zu irrigen Schlüssen führen könnte.

Da somit die bisher als Ausdruck der Molecularbrechung angewandte empirische Relation $(n - 1)\frac{P}{d}$ nur für die Körper der Fettreihe allgemein brauchbar ist, für die ungesättigten aber unzuverlässige und bei einigermaassen starker Dispersion gänzlich unbrauchbare Resultate liefert, so ist dieselbe für chemische Zwecke zu verwerfen. Zur Untersuchung der Beziehungen zwischen Lichtbrechungsvermögen

und Körperconstitution ist vielmehr statt jener Relation die theoretische Constante $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ zu benutzen, welche von einer solchen Beschränkung auf gewisse Körperklassen frei und auch hinsichtlich der Dispersion einer viel ausgedehnteren Anwendbarkeit fähig ist.

Bis zu einer Dispersion, welche ungefähr derjenigen des Zimmtalkohols gleich kommt, ist die auf dem Index n_α bezogene »theoretische« Molecularrefraction als Hülfsmittel zur Erforschung der chemischen Structur organischer Verbindungen noch ohne Weiteres anwendbar, auch bei Substanzen die mehr als drei Aethylenbindungen enthalten. Bei noch grösserer Farbenzerstreuung ist dies dagegen zur Zeit noch nicht möglich. Denn man besitzt gegenwärtig weder eine brauchbare theoretische Methode noch das genügende Beobachtungsmaterial um in empirischer Weise den Einfluss der Dispersion auf das Brechungsvermögen quantitativ feststellen zu können und so beseitigen zu lernen. Es ist aber zu hoffen, dass dies bei fortgesetzter Erweiterung des Beoabachtungsmaterials auf dem letzteren Wege gelingen wird.

Nichstdestoweniger bildet das Refractionsvermögen auch mit der gegenwärtigen Beschränkung ein werthvolles Hülfsmittel zur Erforschung der chemischen Constitution der Körper. Ich erinnere nur daran, dass erst vor Kurzem die HH. Poleck in Breslau [1]) und Eijkman in Japan [2]) mittels der Molecularbrechung das Safrol aus Sassafras offic. und das Shikimol aus Illicium religiosum (japanisch Shikimino-ki) als identisch und ferner auch als Derivat des Allylbenzols erkannt haben, welches Resultat durch die analytisch chemische Untersuchung bestätigt werde.

Auch zu der gegenwärtig wieder acut gewordenen Frage nach der Constitution des Benzols, der Terpene, des Naphtalins und anderer typischer Verbindungen liefert das spectrometrische Studium werthvolle Beiträge, wie ich in meiner Abhandlung in den Annalen schon erwähnt habe und demnächst noch eingehender erörtern werde.

Schliesslich bemerke ich, dass auch in betreff der Acetylenbindung die neue theorethische Refractionsconstante einfache und klare Resultate ergiebt, während die empirische Constante zu höchst unerwarteten und unwahrscheinlichen Schlüssen bezüglich der Acetylenderivate führte. Hinsichtlich der Einzelheiten muss auch hier auf die in den Annalen erschienene Abhandlung verwiesen werden.

Freiburg i./B. October 1886.

---

[1]) Poleck, diese Berichte XVII, 1940 und XIX, 1094.
[2]) Eijkman, Recueil d. trav. chim. d. Pays-Bas IV, 32.

578. Ad. Claus und Fr. Collischonn: Ueber ein neues, im Pyridinkern gebromtes Bromchinolin.

(Mitgetheilt von Ad. Claus.)

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

Wie schon früher (diese Berichte XIX, 2508) erwähnt, erleidet das Propylbromidchinolindibromid beim Erhitzen auf höhere Temperatur Zersetzung in der Art, dass neben gebromten Propanderivaten und bromwasserstoffsaurem Chinolin das bromwasserstoffsaure Salz eines neuen Monobromchinolins entsteht. — Am glattesten verläuft diese Reaction, wenn man das Bromadditionsproduct zunächst einige Zeit auf 170° C. erhitzt und dann die Temperatur auf 190° C. steigert. Unter diesen Umständen erhält man in der Vorlage ein fast wasserhelles, klares Destillat, und während in den Hals des Erhitzungsgefässes nur verhältnissmässig wenig Krystalle sublimirt sind, hinterbleibt ein krystallinischer, rothbraun gefärbter Rückstand, der fast ganz frei von Verkohlungsproducten ist, welche, wenn man gleich von vornherein auf 190—200° C. erhitzt, in grosser Menge auftreten.

Das in die Vorlage übergegangene Destillat liess sich nach Entfernung des in grosser Menge vorhandenen Bromwasserstoffs durch einige Male wiederholte fractionirte Destillation in 3 Fractionen trennen: Die erste, zwischen 70—75° C. siedend, ist Propylbromid. Die zweite siedet von 138—142° C. und ist Propylenbromid; die dritte, nur einen kleineren Theil ausmachende Fraction hat keinen constanten Siedepunkt, sie geht von 160—210° C. über und besteht offenbar aus höher gebromten Derivaten des Propans.

Die zurückgebliebene Reactionsmasse besteht aus bromwasserstoffsaurem Chinolin und Bromchinolin, und die Trennung dieser beiden Salze gelingt am besten durch Destillation mit Wasserdampf; dabei erleidet die bromwasserstoffsaure Verbindung des Bromchinolins Dissociation, und die letztere Base geht mit den Wasserdämpfen über, während das Chinolinsalz unverändert zurückbleibt. — Man kann die beiden Basen auch nach der zuerst von La Coste angewandten Methode [1]) durch heisse Weinsäurelösung trennen, von der nur das Chinolin gelöst wird; allein die erstere Methode ist entschieden einfacher.

Das Monobromchinolin ist nach dem entsprechenden Reinigen ein nur schwach hellgelb gefärbtes Oel von aromatischem, an Chinolin erinnerndem Geruch. Es siedet bei 273—274° C. (uncorr.).

Das bromwasserstoffsaure Salz wurde bei einigen Versuchen direct aus dem Zersetzungsproduct des Propylbromidchinolindibromids

[1]) Diese Berichte XIV, 915.

gewonnen, und zwar durch einfaches Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Eisessig. Es scheidet sich beim Erkalten dieser Lösung der grösste Theil des Salzes in schönen, charakteristischen Krystallen aus, während das Bromwasserstoffsalz des Chinolin's in Lösung bleibt. — In kaltem Wasser ist das Salz nur schwer löslich unter theilweiser Dissociation; in Weingeist löst es sich leichter, doch tritt beim Erwärmen auch hier Spaltung ein; in Chloroform ist es so gut wie unlöslich; aus concentrirten weingeistigen Lösungen, denen man etwas freie Säure zugesetzt hat, krystallisirt es in äusserst charakteristischen, briefcouvertähnlichen, vierseitigen Tafeln; dieselben zeigen Streifung und entstehen offenbar durch Zwillingsbildung. Beim vorsichtigen Erhitzen, namentlich kleiner Mengen, kann das Salz unverändert in kurzen, vierseitigen Prismen sublimirt erhalten werden, und zwar sublimirt es bei etwa 190° C., ohne vorher zu schmelzen. Bei raschem Erhitzen zerfällt es zum Theil, was an dem Auftreten des Geruches der freien Base zu erkennen ist.

Bei der Bestimmung des durch Silbernitrat fällbaren Broms wurden gefunden 27.62 pCt. Br, während der Formel $C_9H_6BrN.HBr$ für ein Atom Br 27.64 pCt. Br entsprechen.

Die Verbrennung und Gesammtbrombestimmung ergaben folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
C	37.45	37.37 pCt.
H	2.87	2.42 »
Br	55.04	55.36 »

Das salzsaure Salz, $C_9H_6BrN.HCl$, krystallisirt aus verdünnter Salzsäure in Nadeln, aus weingeistiger Lösung in vierseitigen Tafeln, aus Eisessiglösung ebenfalls in den charakteristischen, briefcouvertähnlichen Tafeln. — Es sublimirt leicht, ohne zu schmelzen.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_6BrN.HCl)_2 \cdot PtCl_4$, fällt aus der alkoholischen Lösung des Chlorhydrates als gelbes, krystallinisches Pulver. Es kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden und bildet, so dargestellt, feine, orangegelbe Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser. — Die Platinbestimmung liess finden 23.83 pCt. Pt; berechnet 23.82 pCt. Pt.

Das salpetersaure Salz krystallisirt in kleinen, meist concentrisch gruppirten Prismen, die bei 180° C. (uncorr.) schmolzen.

Das schwefelsaure Salz bildet kleine Nädelchen, die nach dem Trocknen bei 182—183° C. (uncorr.) schmelzen. Beim Uebergiessen mit Wasser erleidet es sofort Dissociation.

Das Monobromchinolindichromat, $(C_9H_6BrN)_2.H_2Cr_2O_7$, fällt bei der doppelten Umsetzung des Sulfates mit Kaliumdichromat in der Kälte sofort als krystallinischer, gelber Niederschlag aus. Aus

heisser Lösung krystallisirt es in flachen, kurzen Prismen. Beim Erhitzen sintert das trockene Salz gegen 139° C. zusammen und schmilzt bei 144—145° C. unter Zersetzung. — Dieses Salz wurde benutzt, um die Einheitlichkeit unseres Bromchinolins nachzuweisen, indem eine grössere Menge der Base als dichromsaures Salz fractionirt gefällt wurde. Aus allen Fractionen wurde jedoch dieselbe Base mit den oben beschriebenen Eigenschaften: Siedepunkt 174° C., salzsaures und bromwasserstoffsaures Salz in den charakteristischen Briefcouvertformen, Platindoppelsalz wasserfrei — erhalten:

Eine Chrombestimmung liess finden: 16.32 pCt. Cr. — berechnet: 16.53 pCt. Cr.

Das Bromchinolin geht, wie das Chinolin, mit verschiedenen Salzen krystallisirende Verbindungen ein; wir haben eine solche mit salpetersaurem Silber näher untersucht, die wir zufällig erhielten, als eine schwach salpetersaure Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit einem Ueberschuss von Silbernitrat zur Umsetzung gebracht wurde. Statt des salpetersauren Salzes krystallisirte aus der ziemlich verdünnten Lösung die Verbindung $(C_9H_6BrN)_2 . AgNO_3$ in voluminösen, aus Nadeln zusammengesetzten Krystallbüscheln aus — diese Verbindung schmilzt bei 172°—173° C., höher erhitzt verpufft sie unter Entwicklung rother Dämpfe. — Bei der Analyse wurde gefunden: Ag = 18.02 pCt. — berechnet: 18.42 pCt. Ag.

Es ist uns gelungen, dasselbe Bromchinolin mit Umgehung des Propylbromids auf einem einfacheren Weg, auf dem es in reichlicher Ausbeute erhalten wird, darzustellen. — Wenn man nämlich in eine Auflösung von Chinolin in nicht gereinigtem, namentlich alkoholhaltigem Aether eine ätherische Lösung von Brom einträgt, dann entsteht eine Anfangs leichte, pulverige gelbe Fällung, die sich im Verlauf einiger Stunden zu einer dichten, strahligkrystallinischen, dunkelorangerothen Masse zusammenballt. Zur Reinigung wird dieses Product zerrieben und zunächst mit Aether-Alkohol, später mit reinem Aether ausgewaschen. Die so gereinigte Substanz zerfliesst leicht in heissem Chloroform, und diese dunkelrothgefärbte Lösung liefert sehr schöne, glänzende, granatrothe Krystalle, die dem Propylbromidchinolindibromid sehr ähnlich sind. — Ihr Schmelzpunkt wurde zu 88° C. (uncorr.) bestimmt. An der Luft verlieren die Krystalle leicht Brom und werden dann matt, und durch diesen leichten Zerfall erklärt es sich, dass bei den Analysen immer etwas zu wenig Brom gefunden wurde. Die Analyse ergab einen Gesammtgehalt von 63.02 pCt. Brom.

Und bei der Bestimmung des nach Zusatz von Jodkalium durch unterschwefligsaures Natron titrirbaren, also addirten Bromes wurden gefunden 42.5 pCt. Brom.

Der Formel eines bromwasserstoffsauren Chinolindibromids $C_9H_7N.HBr.Br_2$ entspricht ein Gesammtgehalt von 64.08 pCt. Brom, und die zwei Atome addirtes Brom entsprechen 43.25 pCt.

Lassen diese Analysen schon an der Natur und Zusammensetzung dieser Verbindung keinen Zweifel, so wird diese Frage definitiv entschieden dadurch, dass wir auch direct Chinolinhydrobromid mit Brom zu derselben Verbindung addirt haben. Man verfährt zu diesem Zweck am besten so, dass man in eine Chinolinlösung in reinem Aether Bromwasserstoffgas einleitet. Von den ausgeschiedenen nadelförmigen Krystallen wird der Aether abgegossen, und die Salzkrystalle werden mit Chloroform unter Zusatz von Brom erwärmt, bis sie vollkommen gelöst sind. Beim Erkalten dieser Lösung schiessen dann die prachtvollen, granatrothen Krystalle, wie oben beschrieben, an. — In gleicher Weise haben wir auch das salzsaure Chinolindibromid: $C_9H_7N.HCl.Br_2$, dargestellt; es bildet kleine orangegelbe Kryställchen, die bei 100° bis 105° C. schmelzen und schon beim Umkrystallisiren aus Chloroform eine bis jetzt noch nicht näher untersuchte Zersetzung erleiden, in Folge deren neben gelben auch tief roth gefärbte Krystalle sich ausscheiden.

Wird das bromwasserstoffsaure Chinolindibromid höher erhitzt, so zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff, und wenn man für diese Zersetzung die Temperatur von 180° einhält, dann erfolgt dieselbe ganz glatt im Sinne folgender Gleichung:

$$C_9N_7N.HBr.Br_2 = C_9H_6BrN.HBr + HBr,$$

so dass fast reines bromwasserstoffsaures Bromchinolin als nur wenig gefärbte Krystallmasse zurückbleibt. Spuren von, dieser Masse anhängenden, schmierigen, verharzten Producten entfernt man durch Auswaschen mit kaltem Chloroform. Von so gereinigtem Product erhielten wir statt der berechneten 70 pCt. eine Ausbeute von 67—68 pCt.

Um in Betreff der Structur unseres Bromchinolins zunächst zu entscheiden, ob die Substitution des Bromatomes am Benzolkern oder am Pyridinkern stattgefunden hat, schien der einfachste Weg in der Oxydation gegeben, insofern analog den mit den am Benzolkern substituirten Nitroderivaten [1]) des Chinolins gemachten Erfahrungen zu erwarten war, dass im ersteren Fall die auch aus dem Chinolin selbst entstehende Pyridindicarbonsäure, im letzteren Fall — bei Substitution am Pyridinkern — etwa eine gebromte Pyridindicarbonsäure gebildet würde. — Die von uns in der üblichen Weise mit Kaliumpermanganat ausgeführte Oxydation hat ergeben, dass Pyridin-

[1]) Claus und Kramer, diese Berichte XVIII, 1243.

dicarbonsäure (Chinolinsäure) nicht entsteht. Je nach dem Verlauf der Oxydation werden dagegen in wechselnden Mengen zwei andere, stickstoffhaltige Säuren gebildet, von denen die eine bromfrei ist, während die andere Brom enthält. Die erstere ist in kaltem Wasser schwer löslich, während die zweite, bromhaltige, leicht, etwa wie Chinolinsäure, davon gelöst wird. Und dieses verschiedene Löslichkeitsverhältniss giebt das einfachste Mittel zur Trennung der beiden Säuren an die Hand. Die ausführliche Untersuchung dieser beiden Säuren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Gadebusch in letzter Zeit ausgeführt. Indem ich mir vorbehalte, auf diese Untersuchung nächstens des Näheren zurückzukommen, beschränke ich mich hier darauf, anzugeben, dass darnach die erstere, bromfreie Säure die von Friedländer und Ostermayer[1]) bei der Oxydation des Carbostyrils erhaltene:

Oxalylanthranilsäure, $C_6H_4 <^{CO_2H}_{NH.CO.CO_2H}$,

ist. Sie bildet äusserst feine, atlasglänzende Krystallnädelchen, welche beim Erkalten der heissen, wässrigen Lösung die ganze Flüssigkeit, Glaswolle ähnlich, erfüllen; sie schmilzt unter starkem Aufschäumen bei 210° C., und das entstehende Product wird nicht wieder fest: dadurch unterscheidet sie sich wesentlich von der Chinolinsäure[2]). — Das Kalksalz krystallisirt in schönen Nädelchen, welche 4 Moleküle Krystallwasser enthalten. — Durch Kochen mit alkoholischer Natronlösung wird die Säure leicht in Anthranilsäure und Oxalsäure gespalten. — Bei der Analyse der getrockneten Säure erhielt Hr. Gadebusch folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	51.17	51.67 pCt.
H	3.37	3.35 »

Die zweite bromhaltige Säure ist eine Brompyridindicarbonsäure: $C_5H_2BrN.(CO_2H)_2$. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton u. s. w. leicht löslich und bildet schwach gelblich gefärbte Krystalle, welche unter Zersetzung bei 165° C. schmelzen: sie

---

[1]) Diese Berichte XV, 332. — Der Schmelzpunkt ist von Fr. u. O. zu 200° C. angegeben.

[2]) Die Angaben über den Schmelzpunkt der Chinolinsäure lauten sehr verschieden; wir haben die Sache näher untersucht und können Folgendes constatiren: Beim raschen Erhitzen schmilzt die Säure unter lebhafter Kohlensäureentwicklung bei 190° C., wird darauf wieder fest, und die nun entstandene Nicotinsäure schmilzt dann bei 229° C. (uncorr.). — Durch langsames Erhitzen auf 170° C. gelingt es, die Kohlensäureabspaltung, ohne Schmelzen, zu bewirken, und bei weiterem Erhitzen wird dann direct der Schmelzpunkt der Nicotinsäure erhalten. (Diese Berichte XVIII, 1247.)

entwickelt dabei Kohlensäure und geht in die entsprechende Bromnicotinsäure vom Schmelzpunkt 183° C. (uncorr.) über.

Die Analyse führte Hrn. Gadebusch zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	33.82	34.14 pCt.
H	2.07	1.77 »

Mit diesen Ergebnissen der Oxydation ist wohl unzweifelhaft der Beweis erbracht, dass in unserem Bromchinolin die Substitution des Bromatomes am Pyridinkern stattgefunden hat, und es ist interessant, dass in Folge dieser Substitution die Oxydation nicht mehr wie beim Chinolin sich nur auf die Kohlenstoffatome des Benzolkernes des Chinolins beschränkt, sondern dass zugleich auch theilweise der Pyridinkern der Oxydation anheimfällt.

Was die Stellung des Bromatomes am Pyridinkern in unserm Bromchinolin anbetrifft, so ist nach den Untersuchungen von Friedländer und Ostermayer (l. c.) über das α-Chlorchinolin die α-Stellung wohl sicher ausgeschlossen, denn darnach müsste das α-Bromchinolin beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Carbostyril und beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbade in Aethylcarbostyril übergeführt werden; bei beiden Reactionen bleibt aber unser Bromchinolin vollkommen unverändert. Es wird sich demnach nur um die Entscheidung zwischen β- und γ-Stellung für das Brom handeln, und davon erscheint die letztere a priori entschieden als die wahrscheinlichere, da sie die Parastellung dem Stickstoffatom gegenüber repräsentirt. Um die Frage experimentell zu erledigen, setze ich die Untersuchung des Bromchinolins, der aus ihm entstehenden Brompyridindicarbonsäure und Bromnicotinsäure, sowie des ihnen zu Grunde liegenden Brompyridins fort, und beabsichtige, zugleich die andern, synthetisch darstellbaren gebromten, wie gechlorten Chinoline einem eingehenderen Studium zu unterwerfen.

Schliesslich sei erwähnt, dass mit dem obengeführten Nachweis der Stellung des Bromatomes am Pyridinkern im Bromchinolin wohl für die allgemeine Frage, wo die Halogenadditionen am Chinolin stattfinden, wenigstens insoweit eine Entscheidung erreicht ist, dass diese Additionen am Pyridinkern und nicht am Benzolkern erfolgen.

Mit dem von La Coste[1]) synthetisch dargestellten Parabromchinolin hat unser Bromchinolin viel Aehnlichkeit: die Siedepunkte (274° und 276° C.) liegen nur wenig auseinander; die salpetersauren und

[1]) Diese Berichte XV, 559.

schwefelsauren Salze beider Basen krystallisiren ganz gleich und haben übereinstimmende Schmelzpunkte — 130² C., resp. 183⁰ C. — Allein sehr wesentlich verschieden sind die bromwasserstoffsauren und chlorwasserstoffsauren Salze: die des Parabromchinolins krystallisiren, ganz abweichend von den oben beschriebenen Formen, in kleinen Nadeln; das Platindoppelsalz des Parabromchinolins enthält 2 Mol. Krystallwasser, während die entsprechende Verbindung unseres Bromchinolins wasserfrei ist; ferner sind die Salze des Parabromchinolins gegen Wasser beständig, sie können sogar mit Wasser gekocht werden, ohne Dissociation zu erleiden. Und endlich kann aus dem Parabromchinolin durch Oxydation weder Oxalylanthranilsäure, noch eine Brompyridincarbonsäure gebildet werden, vielmehr wird — ich lasse den Versuch eben von Herrn Tornier ausführen — Chinolinsäure entstehen müssen.

Dagegen ist unser Bromchinolin ohne Zweifel identisch mit dem von La Coste [1]) kurz beschriebenen, durch directe Bromirung aus dem Chinolinchlorhydrat neben Bibromchinolin erhaltenen Monobromchinolin; denn offenbar ist auch dieser Substitution eine Addition des Bromes vorausgegangen, und aus diesem Additionsproduct ist nun durch Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr dasselbe Substitutionsproduct, nur in weniger glatter Reaction, entstanden, wie in unserer Reaction. Von La Coste ist der Siedepunkt zu 270⁰ C. angegeben, und ich vermuthe, dieser niedrigere Siedepunkt rührt daher, dass seinem Bromchinolin etwas Chlorchinolin beigemengt gewesen ist. Wenigstens haben wir durch Erhitzen von dem früher beschriebenen Propylchloridchinolindibromid und von dem oben erwähnten salzsauren Chinolindibromid solche nicht ganz reine, etwas chlorhaltige Producte, welche schon bei 260⁰ C. zu sieden anfingen, erhalten.

Freiburg i. Br., October 1886.

---

579. Oskar Widman: Neue Beiträge zur Kenntniss der Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe der Cuminreihe.

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

In einigen Mittheilungen [2]), die ich im Anfange dieses Jahres der Gesellschaft gemacht habe, kam ich hinsichtlich der Propylgruppe in den Cymol- und Cuminreihen zu folgenden zwei Schlusssätzen:

»Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder eine Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe

[1]) Diese Berichte XIV, 915.

[2]) Diese Berichte XIX, 245—280.

vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese Einfluss aus, so dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt.«

Der Acrylsäurerest CH:CH.COOH beeinflusst, ganz wie die Methylgruppe, eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe und prädisponirt zur Bildung von normalem Propyl.

Ich hob auch in diesem Zusammenhang hervor, dass es wahrscheinlich sei, dass auch der Propionsäurerest — $CH_2 . CH_2 . COOH$, welcher der Methylgruppe noch näher steht als der Acrylsäurerest, eine zur Bildung von normalem Propyl prädisponirende Einwirkung auf eine in Parastellung stehende Propylgruppe ausübt. Ich bin seitdem dieser Frage näher getreten und möchte im Folgenden die Ergebnisse einer darauf hinzielenden Untersuchung mittheilen.

Man kennt nur eine generelle Methode Phenylpropionsäuren darzustellen, nämlich durch Reduction der Phenylacrylsäuren. Um zu entscheiden, ob der Propionsäurerest eine Wirkung auf die Propylgruppe ausübt oder nicht, hat man deshalb nur zu untersuchen, ob eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattfindet, wenn folgende vier schon bekannten Acrylsäuren durch Reduction in die entsprechenden Propionsäuren umgewandelt werden:

Cumenylacrylsäure: $(\overset{4}{C}H_3)_2 CH . C_6 H_4 . CH : \overset{1}{C}H . COOH$,

o-Amidocumenylacrylsäure: $(\overset{4}{C}H_3)_2 CH . C_6 H_3 . \overset{2}{N}H_2 . CH : \overset{1}{C}H . COOH$,

o-Amidopropylzimmtsäure: $CH_3 . \overset{4}{C}H_2 . CH_2 . C_6 H_4 . \overset{2}{N}H_2 . CH : \overset{1}{C}H . COOH$,

m-Amidocumenylacrylsäure: $(\overset{4}{C}H_3)_2 CH . C_6 H_4 . \overset{3}{N}H_2 . CH : \overset{1}{C}H . COOH$.

Die Nitrosäuren können nämlich hierbei nicht in Betracht kommen, weil sie nicht unzersetzt eine Reduction ertragen können. Ich werde unten jede für sich besprechen. Was nun zunächst die beiden Orthoamidoacrylsäuren anlangt, so gehen sie bei der Reduction mit Natriumamalgam zwar in Orthoamidopropionsäuren über, diese können aber ebensowenig wie die entsprechende Orthoamidohydrozimmtsäure in freiem Zustande existiren, sondern gehen spontan in innere Anhydride — Propylhydrocarbostyrile — über. Ich habe in erster Linie zu entscheiden versucht, ob diese Propylhydrocarbostyrile normales Propyl oder Isopropyl enthalten.

Propylhydrocarbostyril aus der Orthoamidocumenylacrylsäure.

Wenn die von mir schon beschriebene[1]), bei 165° schmelzende Orthoamidocumenylacrylsäure in Natronlauge gelöst und dann mit Natriumamalgam in Ueberschuss behandelt wird, so erhält man eine Lösung, die sich ganz klar hält. Wird Salzsäure zugesetzt, so entsteht zwar ein Niederschlag, welcher sich aber in einem Ueberschuss an Säure wieder löst. Fügt man statt Salzsäure Essigsäure hinzu, so wird ein gelber Körper gefällt, der sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, leicht aber sowohl von Salzsäure als Natronlauge aufgenommen wird. Schnell ausgepresst schmilzt der Körper schon unter 80°. Bleibt er indessen kurze Zeit liegen, so zeigt er nachher einen Schmelzpunkt von ca. 130°, während die Farbe von Gelb ins Grauweisse übergegangen ist. Eine ähnliche Umsetzung findet auch statt, wenn die von dem Quecksilber abfiltrirte Flüssigkeit mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird und die so erhaltene saure Lösung stehen bleibt. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann nach und nach eine weisse Substanz ab, die ungefähr denselben Schmelzpunkt zeigt. Das Endproduct ist in beiden Fällen sowohl in Basen als Säuren unlöslich und wird leicht durch Umkrystallisationen rein erhalten. Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, krystallisirt deshalb am besten aus einer Benzollösung, wenn man sie mit Petroleumäther vermischt. Sie scheidet sich dabei in farblosen, wohl ausgebildeten, vierseitigen Tafeln oder prismatischen Krystallen ab, die bei 134° constant schmelzen.

		Berechnet	Gefunden	
C_{12}	144	76.19	76.43	— pCt.
H_{15}	15	7.94	8.46	— »
N	14	7.41	—	7.31 »
O	16	8.46	—	— »
	189	100.00		

Der Verlauf der Reactionen, durch welche dieser Körper entstanden, ist nicht schwierig zu interpretiren. Offenbar führt Natriumamalgam die Amidocumenylacrylsäure in alkalischer Lösung in eine Propionsäure über, die sich nicht verändert, so lange sie mit Basen verbunden ist, und sogar in freiem Zustande, jedoch nur eine sehr kurze Zeit, existiren kann. Die freie Säure ist gelb, wie die Acrylsäure, und sowohl in Säuren als Basen auflöslich. Frei oder mit Säuren gebunden, verliert sie bald spontan ein Molekül Wasser und geht in Propylhydrocarbostyril über.

---

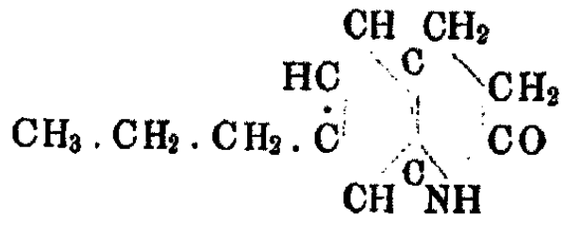
[1]) Diese Berichte XIX, 262.

Propylhydrocarbostyril aus der Orthoamido-*n*-propylzimmtsäure.

Wenn die schon beschriebene[1]), bei 154—155° schmelzende Orthoamidoparapropylzimmtsäure in gleicher Weise, wie oben beschrieben, mit Natriumamalgam behandelt wird, verläuft die Reaction ganz wie bei der Orthoamidocumenylacrylsäure. Das Endproduct stimmt auch in der That mit dem oben beschriebenen Propylhydrocarbostyril in allen Beziehungen überein. Die erhaltene Verbindung schmilzt bei 134°, krystallisirt in farblosen, viereckigen, prismatischen Krystallen, welche in krystallographischer Beziehung mit dem aus der Orthoamidocumenylacrylsäure dargestellten Präparate ganz identisch sind (Krystallmessungen siehe unten), und zeigt übrigens die eben angegebenen Reactionen. Unter solchen Verhältnissen unterliegt es keinem Zweifel, dass die beiden Körper identisch sind.

Da somit die beiden Amidoacrylsäuren, von welchen die eine Isopropyl, die andere normales Propyl enthält, dasselbe Propylhydrocarbostyril gegeben haben, muss bei einer von den beiden Reactionen eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattgefunden haben. Entweder hat sich die Isopropylgruppe der Amidocumenylacrylsäure in normales Propyl oder die normale Propylgruppe der Amidopropylzimmtsäure in Isopropyl umgelagert. Es ist hierbei nicht zu bezweifeln, dass der erste Vorgang die richtige Erklärung der Reaction in sich hält. Zufolge meiner vorhergehenden Untersuchungen ist es ja zu erwarten, dass der Propionsäurerest zur Bildung eines normalen Propylderivats prädisponiren soll. Die Annahme, dass das gebildete Propylhydrocarbostyril eine Isopropylgruppe enthalte, entbehrt jeder thatsächlichen Stütze und streitet gegen die seither bekannten Beobachtungen.

Die bei 134° schmelzende, eben beschriebene Verbindung stellt somit ein normales Propylhydrocarbostyril



dar, und die Isopropylgruppe ist bei der Reduction der Orthoamidocumenylacrylsäure mit Natriumamalgam in eine normale Propylgruppe übergangen. Hierbei ist besonders bemerkenswerth, dass die Reaction ganz glatt verläuft ohne jede Bildung von Nebenproducten.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 277.

Die Perkin'sche »Cumenylpropionsäure«.

Perkin hat 1877 die Cumenylacrylsäure mit Natriumamalgam reducirt und dabei eine Säure — »Cumenylpropionsäure« — erhalten, welche in Schuppen krystallisirte und bei 70° schmolz. Ich habe diesen Versuch vielmals wiederholt und dabei auch ein Product erhalten, welches ohne weitere Reinigung die angegebenen Eigenschaften besitzt. Es schmolz bei 70°, jedoch unscharf und nie zu einer klaren Flüssigkeit, sondern war in geschmolzenem Zustande milchig und unklar durch einen aufgeschlämmten, festen Körper. Ganz klar wurde die Flüssigkeit erst bei viel höherer Temperatur (gegen 150°). In Alkohol löste sich die Hauptmenge der Säure äusserst leicht, die Lösungen waren aber nicht klar und wurden es kaum bei Filtrirung. Ich erachtete es deshalb für nöthig, die Säure durch Lösen in Ligroin, Filtriren der Lösung und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin zu reinigen. Es zeigte sich dabei, dass das ursprüngliche Reactionsproduct ausser der Cumenylpropionsäure noch mindestens zwei andere Körper enthält. Das in Alkohol oder Ligroin unlösliche oder wenigstens äusserst schwerlösliche stellt eine so gut wie unschmelzbare, organische Substanz dar, welche bei der Erhitzung in schönen, weissen Nadeln sublimirt. Die Ligroinlösungen setzten bei der Abkühlung schöne vier- zuweilen sechsseitige Blätter ab, jedoch gewöhnlich mit feinen, oft concentrisch gruppirten, sehr unscharf bei etwa 100° schmelzenden Nadeln gemischt. Diese beiden Substanzen zu trennen ist sehr schwierig. Bald krystallisiren die Blätter, bald die Nadeln zuerst aus. Die Blätter ist es mir gelungen, in ganz reinem Zustande und mit scharfem, constantem Schmelzpunkt zu isoliren, die Nadeln aber, welche stets bei höherer Temperatur schmelzen, nicht trotz vielfachem Bemühen. Die in Blättern krystallisirende »Cumenylpropionsäure« schmolz bei vier aufeinander folgenden Krystallisationen, in welchen nur Blätter wahrgenommen werden konnten, bei 75.5°.

Da indessen diese Methode nur schwierig eine reine Säure in ziemlich schlechter Ausbeute ergiebt, musste ich mich nach einer anderen, bequemeren und ergiebigeren umsehen. Eine solche fand ich in der von Gabriel & Zimmermann[1]) für die Darstellung der Phenylpropionsäure angewendeten.

Reine Cumenylacrylsäure wurde 45 Minuten mit der zwanzigfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1.7 Sdp. 127°) und einem Theile rothen Phosphor gekocht. Bei dem Erkalten erstarrte das Product, welches aus einer Mischung von gebildeter Säure und Phosphor bestand. Es wurde abfiltrirt (das Filtrat kann zu folgenden Darstellungen ohne weiteres verwendet werden), mit Wasser gewaschen

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1680.

und in Ammoniakflüssigkeit gelöst. Nachdem der ungelöst gebliebene Phosphor abfiltrirt worden war, wurde die Lösung mit Salzsäure angesäuert und der dabei entstandene Niederschlag ausgepresst und getrocknet. Die so erhaltene Substanz schmilzt scharf und klar bei 75.5°. Von warmem Ligroin wurde alles leicht aufgenommen, und bei der Krystallisation schieden sich nur bei 75.5° schmelzende Blätter ab. Die auf diese Weise durchgeführte Reduction giebt somit direct eine ganz reine Säure ohne Nebenproducte.

Diese Säure stellt die reine »Cumenylpropionsäure« : $C_3H_7C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . COOH$ dar, welche Perkin offenbar nur in unreinem Zustande unter den Händen gehabt hat, da er den Schmelzpunkt 70° fand und sie nicht von den übrigen sich bei der Reduction der Cumenylacrylsäure mit Natriumamalgam bildenden Säuren reinigte.

Es war nun zu ermitteln, ob diese Säure eine Isopropyl- oder eine normale Propylgruppe enthält. Da, wie oben erwiesen, die Orthoamidocumenylacrylsäure bei der Reduction ganz leicht und glatt in ein normales Propylderivat umgelagert wird, so war es a priori sehr wahrscheinlich, dass eine ähnliche Atomverschiebung innerhalb der Propylgruppe auch hier stattfindet. Nun ist bei der Behandlung der Cumenylacrylsäure mit Natriumamalgam neben der eben beschriebenen, bei 75.5° schmelzenden Säure noch eine andere in Ligroin leicht lösliche, in Nadeln krystallisirende Säure entstanden. Diese letzte ist auch aller Wahrscheinlichkeit nach eine Propylphenylpropionsäure, und in solchem Falle stellt von den beiden isomeren Säuren die eine ein Isopropylderivat, die andere ein normales Propylderivat dar. Könnte man nur die beiden Verbindungen in reinem Zustande isoliren, so wäre es hoffentlich nicht mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, ihre Constitution auszumitteln. Leider ist es mir, wie oben erwähnt, nicht gelungen, die höher schmelzende (Nadeln) aus dem Reactionsproducte mit Natriumamalgam zu isoliren.

Ich habe deshalb einen Versuch gemacht, durch Aenderung der Versuchsbedingungen die Bildung dieser Säure in glatter oder mindestens überwiegender Menge hervorzurufen. Die Cumenylacrylsäure wurde für diesen Zweck mit Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung unter Erwärmung reducirt. Die Reaction nahm aber einen anderen, unerwarteten Verlauf. Beim Verdünnen mit Wasser fiel ein farbloses, nach Blumen riechendes Oel aus, das keine Säure war. Nach längerer Zeit setzte zwar das Oel wenig Krystalle ab, sie schienen aber nur unveränderte Cumenylacrylsäure zu sein. Ich habe das Oel noch nicht näher untersucht, komme aber vielleicht auf diesen Gegenstand zurück.

Nach diesem Misserfolge war ich auf ein genaueres Studium der Säure selbst hingewiesen, um die Frage nach ihrer Constitution lösen zu können. Hierbei schienen die Oxydationsversuche am besten

geeignet, eine entscheidende Antwort zu liefern. Wie R. Meyer zuerst nachgewiesen hat, gehen nämlich die Säuren, welche Isopropyl enthalten, bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung leicht in Oxyisopropylverbindungen über. Es war deshalb von grossem Interesse zu erfahren, wie sich die vorliegende Säure in dieser Hinsicht verhält. Wenn der Versuch indessen beweisend sein sollte, war es erforderlich, dass der Propionsäurerest von der Oxydation unberührt bleibt, sonst tritt eine Carboxylgruppe in die Parastellung zu der Propylgruppe ein, und dann wirkt diese, wie ich erwiesen habe, prädisponirend zur Bildung von Isopropyl ein, und die Säure liefert ein Oxyisopropylderivat, wenn sie auch selbst normales Propyl enthält. Ich habe nun die bei 75.5° schmelzende Säure wiederholt in angegebener Weise behandelt, nie aber ein reines Product isoliren können. Die Oxydation mit Chamäleon verläuft sehr leicht, es scheint aber, als wenn die Säure dabei zum grössten Theil verbrannt würde. Die Ausbeute an Reactionsproduct ist äusserst gering, und dies hat keine constanten Eigenschaften. Dieser Versuch fiel somit erfolglos aus.

Auch aus Oxydationsversuchen mit anderen Oxydationsmitteln könnte man a priori eine entscheidende Antwort erwarten. Paternò und Spica erhielten nämlich bei der Oxydation des *p*-Propylisopropylbenzols mit Salpetersäure, wie auch später Körner in gleicher Weise aus dem *p*-Dipropylbenzol die normale Propylbenzoësäure, und ich selbst habe durch Oxydation der *o*-Nitro-*p*-propylzimmtsäure mit Chromsäure oder Chamäleon die *o*-Nitropropylbenzoësäure (neben der *o*-Nitrocuminsäure) bekommen. Es wäre deshalb möglich, dass bei der Oxydation der »Cumenylpropionsäure« mit Salpetersäure oder Chromsäure eine Propylbenzoësäure entstehen würde, woraus man die Constitution der ursprünglichen Säure folgern könnte. Nun hat es sich aber erwiesen, dass die »Cumenylpropionsäure« bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine Dicarbonsäure ergiebt. Ich bekam nämlich einen Körper, der nur in stärkster Hitze schmilzt und sich wie Terephtalsäure verhält. Mehrere Oxydationsversuche mit in Eisessig gelöster Chromsäure wurden angestellt. Dabei ist sowohl eine berechnete Menge Chromsäure als auch ein Ueberschuss angewendet worden. Nach Verjagen der Essigsäure im Wasserbade und Entfernen des Chromhydrats durch Kochen der alkalischen Lösung wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel nur wenig von einem Oele aus, welches sehr lange Zeit, sogar ein Paar Wochen brauchte, um fest zu werden. Die blättrigen Krystalle waren in allen Lösungsmitteln ausser Wasser äusserst leicht löslich und konnten deshalb nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Ich versuchte dann die Reinigung theils durch Destillation mit Wasserdämpfen, theils durch Ueberführen in das Baryumsalz zu vollbringen. Mit Wasser-

dämpfen ging nur äusserst wenig über, und dies zeigte einen sehr unscharfen Schmelzpunkt (in einem Versuch 80—93°, in einem anderen etwa 100°).

Beim Ansäuern der Lösung des Baryumsalzes wurde ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der unscharf bei 58—60° schmolz und nach einer Krystallisation aus Wasser bei 70—72°. Die Verbindung tritt in Blättern auf und scheint zufolge dessen nur unveränderte Cumenylpropionsäure zu sein. Der grösste Theil der Säure ist wahrscheinlich total verbrannt worden.

Da somit auch dieser Weg nicht zum Ziel führte, schlug ich noch einen anderen ein. In den vorhergehenden Versuchen hatte ich das normale Propylhydrocarbostyril kennen gelernt. Ich wollte nun die »Cumenylpropionsäure« nitriren und das Nitroderivat reduciren, um zu sehen, ob dabei ein mit dem schon bekannten Propylhydrocarbostyril identischer oder davon verschiedener Körper gebildet werden würde. Dieser Weg führte endlich zu einem positiven Resultat.

Nitrirung der »Cumenylpropionsäure«.

Reine, bei 75,5° schmelzende Säure wurde langsam nach und nach in die zehnfache Menge rauchender Salpetersäure (1.53 Spec. Gewicht) unter starker Abkühlung (—5°—0°) eingeführt. Bei jedem Zusatz wurde die Salpetersäure vorübergehend braun gefärbt und die feste Säure ging in die Lösung. Als die Flüssigkeit nach beendeter Reaction in Wasser gegossen wurde, schied sich ein rein weisser Körper ab, der bald erstarrte. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, löst sich aber äusserst leicht sowohl in Benzol als in Alkohol, schwer dagegen in Ligroin. Ich habe die Verbindung deshalb aus einer Mischung von Benzol und Ligroin mehrmals umkrystallisirt. Die Krystalle sind dabei gewöhnlich undeutlich, sie scheiden sich in kugelförmigen Aggregaten von undeutlichen Blättern ab, welche unscharf zwischen 92° und 97° schmelzen ohne dass der Schmelzpunkt bei fortgesetzter Umkrystallisation schärfer wird. Ich habe jedoch bei langsamer Krystallisation aus 50procentiger Essigsäure einzelne ausserordentlich wohl ausgebildete, prismatische oder tafelförmige Krystalle erhalten, die scharf bei 99° schmolzen.

Da indessen die Nitrosäure sich auf diese Weise nicht in ganz reinem Zustande erhalten liess, habe ich versucht, sie von der eingemischten Substanz durch Oxydation mit Chamäleon in stark alkalischer Lösung zu isoliren. Ich ging dabei von der Voraussetzung aus, dass das Nitrirungsproduct eine Mischung von zwei *o*-Nitro-*p*-propylhydrozimmtsäuren wäre, von welchen die eine Isopropyl, die andere normales Propyl enthielte. In solchem Falle sollte das Isopropylderivat von Chamäleon in eine, wie gewöhnlich in heissem Wasser leicht lösliche Oxyisopropylverbindung übergeführt werden, ohne dass das normale

Propylderivat dabei angegriffen zu werden brauchte. Bei den vorhergehenden, eben beschriebenen Oxydationsversuchen mit der unnitrirten Säure hatte es sich zwar erwiesen, dass der Propionsäurerest sehr leicht oxydirt wird, hier konnte aber die in der Orthostellung vorhandene Nitrogruppe eine schützende Einwirkung auf den Propionsäurerest ausüben.

Die Oxydation mit Chamäleon in stark alkalischer Lösung geht in der That ununterbrochen fort, bis alles oxydirt worden ist. Ich habe aus dem Oxydationsproducte zwei verschiedene Säuren, jedoch beide in sehr geringen für Analysen nicht ausreichenden Mengen isoliren können. Die eine krystallisirt in schönen, gelben, in Wasser sehr schwerlöslichen Würfeln, die ohne weitere Reinigung bei 145° bis 146° schmelzen, die andere aus Aether, in schönen, kurzen, dicken, in Wasser ziemlich leicht löslichen Prismen, die scharf bei 167° schmelzen. Die letztere ist ohne jeden Zweifel nichts anderes als Orthonitrooxyisopropylbenzoësäure[1]). Die Bildung dieser Säure beweist, dass der Propionsäurerest auch hier leicht oxydirt wird, beweist aber nicht, wie man es im ersten Augenblicke glauben könnte, dass die unoxydirte Substanz eine Isopropylverbindung enthält. Die ganz reine, normale Orthonitropropylzimmtsäure giebt nämlich, wie ich in einer vorhergehenden Mittheilung nachgewiesen habe[2]), bei ähnlicher Oxydation auch dieselbe Säure. Was die andere, bei 145° bis 146° schmelzende Säure anbetrifft, so habe ich wegen Mangels an Material ihre Zusammensetzung nicht ermitteln können. Indessen lässt sich die Nitrosäure auch auf diese Weise nicht rein darstellen. Ich musste deshalb auf eine weitere Reinigung des Nitroproducts verzichten und ging direct zu seiner Reduction über.

Propylhydrocarbostyril aus der »Cumenylpropionsäure«.

Die krystallisirte »Nitrocumenylpropionsäure« wurde in Ammoniak gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Eisenvitriollösung versetzt, der Eisenniederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Es schieden sich dann nach kurzer Zeit Krystalle ab, welche nach einer Krystallisation aus Benzol und Ligroin ganz rein wurden und bei 134° schmolzen. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines Propylhydrocarbostyrils.

Berechnet für $C_{12}H_{15}NO$:		Gefunden:
C	76.19	75.76 pCt.
H	7.94	8.31 «

Dieselbe Verbindung habe ich auch auf folgende Weise erhalten. Das bei der Nitrirung der Cumenylpropionsäure erhaltene Product

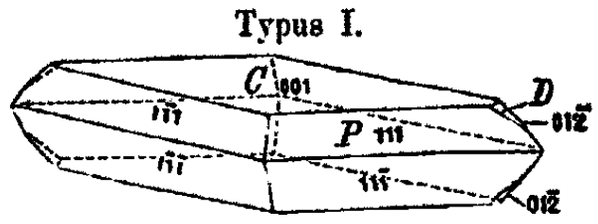
[1]) Diese Berichte XIX, 270.
[2]) Diese Berichte XIX, 274.

wurde ohne weitere Reinigung mit Zinn und Salzsäure gekocht. Nach Abkühlung wurde die Flüssigkeit dann mit Aether extrahirt und die separirte Aetherlösung zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge gewaschen. Bei dem Abdestilliren des Aether blieb ein rein weisser Körper zurück, welcher sich in Benzol leicht löste und sich daraus nach Zusatz von Ligorin in schönen, etwas schiefen, viereckigen Tafeln abschied. Nach zwei Krystallisationen schmolz die so erhaltene Verbindung auch bei 134°.

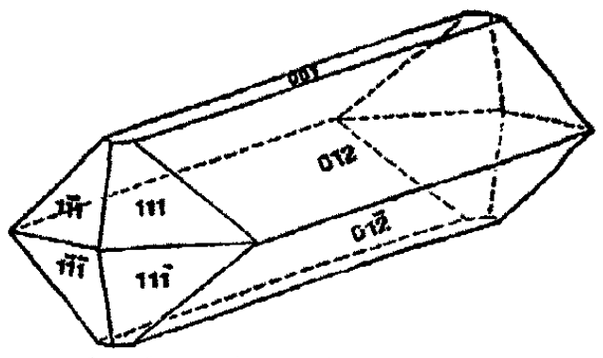
Das aus der nitrirten »Cumenylpropionsäure« entstandene Propylhydrocarbostyril schmilzt somit bei ganz derselben Temperatur und zeigt übrigens ganz dieselben Eigenschaften wie das oben beschriebene normale Propylhydrocarbostyril. Um jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, habe ich Krystalle des Propylhydrocarbostyrils sowohl aus der Orthoamidopropylzimmtsäure als aus der Orthoamidocumenylacrylsäure als auch aus der krystallisirten Orthonitrocumenylpropionsäure dargestellt und durch Messungen verglichen. Professor W. C. Brögger hat die Güte gehabt, auf mein Ersuchen die Krystalle in dem Mineralogischen Institut der Stockholmer Hochschule messen zu lassen. Die Messungen sind von Hrn. H. Bäckström ausgeführt, welcher mir Folgendes darüber mittheilt:

Die untersuchten Krystalle zeigten durchgehends dieselbe Krystallform, jedoch in zwei verschiedenen Typen ausgebildet; die aus der Orthonitrocumenylpropionsäure und die aus der Orthoamidopropylzimmtsäure dargestellten Krystalle erschienen in ziemlich dicken Tafeln (Typus I), die aus der Orthoamidocumenylacrylsäure dargestellten waren sämmtlich von prismatischer Ausbildung (Typus II) mit Ausnahme eines einzigen Krystalls, welcher den Typus I zeigte.

Typus I.



Typus II.



Krystallsystem: rhombisch. Axenverhältniss der Grundpyramide:

$a : b : c = 0.87978 : 1 : 1.64451$

Die auftretenden Formen: Typus I mit vorherrschender Basis oP, (001); ferner mit P, (111) und kleinen Flächen eines Brachydomas $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$ (012).

Typus II mit vorherrschendem Doma $\frac{1}{2}\breve{P}\infty$ (012), an einigen Krystallen schwach abgestumpft von oP (001), an den Enden tritt P (111) auf.

	Gemessen [1])		Berechnet
111 : 1$\bar{1}$1	75° 38′ 30″		75° 36′ 18″
111 : 11$\bar{1}$	43° 44′ 30″		43° 46′ 0″
111 : $\bar{1}$11	91° 40′ 30″		—
111 : 001	68° 7′ 0″		—
111 : 012	47° 13′	(nicht gut!)	47° 23′ 7″
001 : 012	39° 24′ 0″		39° 25′ 42″

Die Ebenen der optischen Axen liegen dem Makropinakoïd parallel, die stumpfe Bisectrix ist die Verticalaxe. Die Dispersion der Axen ist ziemlich gross, so dass die Hyperbeln in der Diagonalstellung des Interferenzbildes im convergirten Lichte in ihrer ganzen Breite gefärbt sind. Die Art der Dispersion ist $\varrho < v$.

Der Winkel der optischen Axen ist für:

	Blaues Licht [2])	Natriumlicht	Lithiumlicht
2 Ho	131° 13′	136° 0′	137° 25′
2 Ha	—	72° 10′	70° 4′
2 Va	—	64° 51′	63° 16½′

Das blaue Licht war durch Absorption mittels ammoniakalischer Kupferlösung erhalten. Die Bestimmungen für Roth und Blau sind weniger genau.

Mittlerer Brechungsexponent β ist für Natriumlicht

$$\beta = 1.620435.$$

Es ist somit sicher ermittelt worden, dass eine moleculare Umlagerung von Isopropyl zu normalem Propyl während des successiven Uebergangs der Cumenylacrylsäure in »Cumenylpropionsäure«, »Orthonitrocumenylpropionsäure« und Propylhydrocarbostyril stattfindet. Eine ganz ähnliche Umlagerung tritt aber, wie oben erwiesen, auch ein, wenn die Cumenylacrylsäure zuerst in Orthonitrocumenylacrylsäure, dann in Orthoamidocumenylacrylsäure und schliesslich in Propylhydrocarbostyril übergeführt wird. Wir haben somit hier zwei Reihen, in welchen die beiden ersten und die beiden letzten Glieder identisch sind:

Cumenylacrylsäure,

»Cumenylpropionsäure«, *o*-Nitrocumenylacrylsäure,

»*o*-Nitrocumenylpropionsäure«, *o*-Amidocumenylacrylsäure,

Propylhydrocarbostyril,

---

[1]) Mittel von den besten Messungen, welche in der Regel an den tafelförmigen Krystallen zu erhalten waren. Im Ganzen wurden 7 Krystalle gemessen.

[2]) Grundlage der Berechnung.

und welche durch Anwendung von ganz denselben Reactionen, auf ganz dieselben Weisen ausgeführt, aufgebaut sind:

Hydrirung,	Nitrirung,
Nitrirung,	Amidirung,
Amidirung,	Hydrirung.

Ich habe ausserdem durch meine früheren Untersuchungen bestimmt entscheiden können, wann in der einen Reihe, und zwar der letzteren die Umlagerung stattfindet. Diese tritt nicht bei der Nitrirung, nicht bei der Amidirung, sondern erst bei der Hydrirung ein, d. h. wenn der Acrylsäurerest in den Propionsäurerest umgewandelt wird. Es scheint unter solchen Verhältnissen nicht voreilig zu sein, daraus zu schliessen, dass die Umlagerung der Isopropylgruppe in normales Propyl auch in der ersten Reihe bei der Hydrirung des Acrylsäurerestes stattgefunden hat. Die sogenannte »Cumenylpropionsäure« enthält in Uebereinstimmung hiermit normales Propyl und ist zufolge dessen Parapropylhydrozimmtsäure zu benennen. In der That sprechen alle Beobachtungen dafür, keine dagegen.

Was nun schliesslich die Constitution der in einer früheren Mittheilung[1]) beschriebenen »Metaamidocumenylpropionsäure« (resp. Acetamidoverbindung) betrifft, so ist es nach der Analogie mit der entsprechenden Orthoverbindung sehr wahrscheinlich, dass diese Säure auch normales Propyl enthält, d. h., dass die Isopropylgruppe auch hier bei dem Uebergange des Acrylsäurerestes in einen Propionsäurerest in normales Propyl umgelagert worden ist. Ich habe dies aber wenigstens bis jetzt nicht experimentell beweisen können, weil Metaderivate der normalen *p*-Propylzimmtsäure noch nicht bekannt sind und feste Anhaltspunkte für eine directe Beurtheilung der Natur der Propylgruppen in diesen Verbindungen somit fehlen.

Aus den oben mitgetheilten Untersuchungen geht hervor, dass der Propionsäurerest, ganz wie die Methylgruppe und auch der Acrylsäurerest, eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe beeinflusst und zur Bildung von normalem Propyl prädisponirt.

Upsala, Universitätslaboratorium, im Juli 1886.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 418.

580. O. Widman: Bemerkungen zu einer Abhandlung von M. Fileti. »Ueber die Umlagerung von Cuminderivaten in Cymolderivate und vice versa«.

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

In Gazz. Chim. (XVI. 1886, p. 1) habe ich soeben eine Juli 1886 datirte Abhandlung von M. Fileti mit dem obigen Titel gelesen. Dieser Chemiker hat auf Veranlassung meiner im dritten Heft dieses Jahrgangs dieser Berichte erschienenen Abhandlungen[1]) über die Umlagerungen innerhalb der Propylgruppen der Cumin- und Cymolreihen dieselbe Frage zum Gegenstand einer Discussion und theilweisse auch experimenteller Untersuchungen gemacht. Da indessen Fileti in manchen Fällen die von mir ausgesprochenen Ansichten missverstanden und in gewissen anderen auch die Resultate meiner experimentellen Untersuchungen ungenau aufgefasst hat, und es auch anderen Fachgenossen möglicher Weise nicht besser gegangen ist, glaube ich mich zu einigen Bemerkungen über diese Abhandlung von Fileti veranlasst, um so mehr weil dieses Gebiet wohl zu den schwerfasslichsten der organischen Chemie gehört und es also nöthig ist, scharf zu unterscheiden, was schon bewiesen und was nur Glaube und Vermuthung ist. Dies scheint mir Fileti nicht gethan zu haben.

Ich muss mich jedoch auf das allerwichtigste beschränken.

Fileti stimmt meiner Ansicht völlig bei, dass die Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe auf der in der Parastellung befindlichen Seitenkette beruhen. Es scheint ihm jedoch, dass mein Ausdruck »prädisponirt« nicht mit den bekannten Thatsachen in Einklang steht. Da ich z. B. sage, dass eine Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt, so bemerkt er, dass dies nicht möglich sei, da Carboxyl sich in der Parastellung zu einer normalen Propylgruppe befinden kann, wie es in der *n*-Propylbenzoësäure der Fall ist. Dies ist ein Missverständniss dessen, was ich und, wie ich glaube, die Meisten mit mir mit »prädisponiren« meinen. Darunter verstehe ich z. B. nicht, dass die Carboxylgruppe unbedingt erfordert, dass die Propylgruppe Isopropyl sein soll, sondern dass die Carboxylgruppe der Propylgruppe eine starke Neigung in Isopropyl überzugehen mitgetheilt hat und eine Umlagerung auch wirklich bewirkt, insofern die Verhältnisse übrigens Gelegenheit dazu geben können, ausserdem aber liegt freilich darin ausgedrückt, dass es nicht möglich ist, dass eine in der Parastellung vorhandene Isopropylgruppe sich in normales Propyl umlagern könnte, so lange als die Carboxylgruppe noch da bleibt.

[1]) Diese Berichte XIX, 245—280.

Fileti glaubt, dass man besser und in besserer Uebereinstimmung mit den bekannten Thatsachen das Gesetz für die Umlagerungen in folgender Weise formuliren könne: »Die normale Propylgruppe, welche sich in aromatischen Verbindungen in der Parastellung hinsichtlich eines Kohlenstoffatoms befindet, an welches andere Elemente oder Atomgruppen, nicht aber direct Sauerstoff gebunden sind, lagert sich in Isopropyl um, wenn Sauerstoff in Bindung mit diesem Kohlenstoffatom eintritt — und vice versa: die Isopropylgruppe, welche in der Parastellung zu einem Kohlenstoffatom vorhanden ist, mit welchem Sauerstoff verbunden ist, lagert sich in Propyl um, wenn dieses Sauerstoffatom aus dem Molekül austritt und gegen andere Elemente oder Atomgruppen ausgetauscht wird.« Unter diesen anderen Elementen oder Atomgruppen versteht Fileti namentlich u. A.: Cl, Br, CN, COOH, $=$C.COOH.

Nun ist es indessen noch nicht in einem einzigen Falle gelungen, die Natur der Propylgruppe in irgend einer von den Verbindungen, die diese Atomgruppen enthalten, experimentell auszumitteln. Es scheint mir in solchem Falle nicht nur nutzlos, sondern sogar schädlich Theorieen über die Constitution dieser Körper aufzustellen, da man keine auf Beobachtungen gegründete Meinung davon haben kann. Dass aber die Ansicht Fileti's, wenn auch diese Körper aus der Rechnung gelassen werden, nicht eine Verbesserung meines Satzes ist, sondern in der That ganz in Widerspruch mit bekannten Thatsachen steht, ist nicht schwierig darzulegen.

Dass z. B. die normale *p*-Propylbenzoësäure bei der Oxydation des *p*-Dipropylbenzols und *p*-Propylisopropylbenzols gebildet wird, ist nicht in Einklang mit der von Fileti gegebenen Formulirung zu bringen, wohl aber mit der Meinigen, wie ich früher erwiesen habe.[1])

Noch schlimmer aber geht es ihm, da er sich von seiner Theorie verleiten lässt, ohne dafür irgend einen aus Beobachtungen hergeleiteten Grund anführen zu können, zu behaupten, dass sowohl die Cumenylacrylsäure selbst als die von mir bei der Nitrirung derselben erhaltene bei 156° schmelzende *o*-Nitrocumenylacrylsäure:

$$C_6H_3\begin{cases}CH(CH_3)_2 & (4)\\ NO_2 & (2)\\ CH:CH\,.\,COOH & (1)\end{cases}$$

ein normales Propylderivat sei, während die in derselben Reaction gleichzeitig gebildete, von mir als *o*-Nitropropylzimmtsäure (Schmelzpunkt 122—123°):

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_3 & (4)\\ NO_2 & (2)\\ CH:CH\,.\,COOH & (1)\end{cases}$$

[1]) Diese Berichte XIX, 279.

bezeichnete Säure nach Fileti Isopropyl enthalten sollte. Nun verhält es sich indessen so, dass, wie ich früher (l. c.) erwiesen, die erstere Säure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung ganz glatt ohne Bildung von Nebenproducten in *o*-Nitrooxyisopropylbenzoësäure übergeht, dass aber die letztere, bei 122—123° schmelzende Säure bei derselben Behandlung neben dem Oxyisopropylderivat auch eine beträchtliche Menge von normaler *o*-Nitropropylbenzoësäure ergiebt. Nach Fileti enthält also die Säure, welche nur ein Isopropylderivat liefert, normales Propyl, — die aber, welche bei der Oxydation ein normales Propylderivat liefert — Isopropyl. Steht dies nicht gerade in Widerspruch mit den deutlichen Thatsachen? Und die Annahme, welche Fileti macht, dass die »Isopropylgruppe« der bei 122—123° schmelzenden Säure sich während der Oxydation (indem COOH entsteht!) theilweise in normales Propyl umlagert, streitet sie nicht sowohl gegen alle Analogien und bekannte Thatsachen als gegen seine eigene Theorie?[1])

Dass es übrigens nicht, wie Fileti glaubt, der Process der Oxydation oder Reduction ist, welcher die Umlagerung verursacht, sondern das Zugegensein der in der Parastellung vorhandenen Gruppe, scheint mir ganz deutlich hervorzugehen gerade aus dem Verlauf des oben erwähnten Nitrirungsprocesses. Obwohl der Acrylsäurerest: CH:CH.COOH es am besten mit einer normalen Propylgruppe aushält, was auch Fileti anzunehmen scheint, tritt doch keine Umlagerung ein, auch nicht spurenweise, wenn die Cumenylacrylsäure aus Cuminol durch die Perkin'sche Reaction gebildet wird, vermuthlich weil die Verhältnisse für eine Umlagerung nicht geeignet sind; bei der Nitrirung der Säure aber tritt diese Umlagerung ein, ohne dass die in der Parastellung vorhandene Gruppe in irgend einer Weise an der Reaction Theil nimmt, oder, wie Fileti es ausdrückt, Sauerstoff aus dem Molekül austritt und gegen andere Elemente ausgetauscht wird.

Um zu einer sicheren Kenntniss von den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe zu gelangen, glaube ich, dass es nöthig ist, von der Voraussetzung auszugehen, dass zwei Körper, welche zu einander in einem genetischen Zusammenhang stehen, dieselbe Propylgruppe enthalten, sofern man nicht durch eine experimetelle Beobachtung hat constatiren können, dass Umlagerung wirklich stattgefunden hat.

Ausserdem will ich auf Veranlassung des oben citirten Aufsatz von Fileti besonders darauf aufmerksam machen, dass ein Versuch,

---

[1]) Die Beobachtung Fileti's, dass die Bromcuminsäure beim Kochen mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nicht hydroxylirt wird, lässt sich ganz einfach daraus erklären, dass das Bromatom in der Orthostellung hinsichtlich der Propylgruppe vorhanden ist und eine schützende Einwirkung auf diese ausübt.

durch welchen man eine Cuminsäure oder eine Oxyisopropylbenzoësäure durch die Oxydation irgend einer in der Parastellung hinsichtlich der Propylgruppe vorhandenen Gruppe bekommen hat, gar nichts beweist bezüglich der Natur der Propylgruppe der ursprünglichen Verbindung, da ja z. B. Cymol, das unstreitig normales Propyl enthält, auch ausschliesslich Isopropylcarbonsäuren bei der Oxydation ergiebt. Dagegen beweist ein Oxydationsversuch, durch welchen man eine normale Propylbenzoësäure (resp. ein Substitutionsderivat davon), wenn auch nur in geringer Menge bekommen hat, ganz entschieden die Anwesenheit des normalen Propyls. Deshalb kann ich nicht den von Fileti in der citirten Abhandlung beschriebenen Oxydationsversuchen irgend eine Bedeutung für die Beantwortung dieser Frage beilegen. Es ist nämlich in keinem Falle gelungen eine normale Propylcarbonsäure unter den Oxydationsproducten aufzufinden, und er scheint sogar nicht danach besonders gesucht zu haben.

Die Gruppen, von deren Einfluss auf eine in der Parastellung befindliche Propylgruppe man eine auf Beobachtungen gegründete Kenntniss besitzt, sind gegenwärtig nur die Methylgruppe, Acrylsäure- und der Propionsäurerest, welche zur Bildung von normalem Propyl prädisponiren, und die Carboxyl- und die Aldehydgruppe, welche zur Bildung von Isopropyl prädisponiren. Ueber die Aldhydgruppe habe ich mich nicht vorher ansgesprochen und ich benutze daher die Gelegenheit darauf hinzuweisen, dass die glatte Entstehung der Cumenylcrylsäure aus Cuminol beweist, dass das letztere Isopropyl enthält, da eine Umlagerung in Isopropyl aus normalem Propyl hier nicht zu befürchten ist, weil der Acrylsäurerest gerade zur Bildung des normalen Propyls prädisponirt. Da also Cuminol ein Isopropylderivat ist, hat man guten Grund anzunehmen, dass die CHO-gruppe auch zur Bildung davon prädisponirt, weil es sich gezeigt hat, dass alle übrigen, in der Natur vorkommenden Cumin- und Cymolderivate (Cymol, Carvacrol, Thymol, Cuminsäure) die Atome in der für sie natürlichsten Gleichgewichtslage enthalten. Hingegen weiss man noch gar nichts mit Gewissheit von der Propylgruppe des Cuminalkohols und von dem Einfluss der CH_2OH-gruppe auf eine in der Parastellung vorhandene Propylgruppe. Ich bin gegenwärtig mit einer Untersuchung beschäftigt, welche zum Zweck hat, diese Frage zu ermitteln.

Schliesslich möchte ich meine Fachgenossen ersuchen, dass sie mir eine Zeit lang die experimentellen Untersuchungen überlassen wollten, welche direct bezwecken, die Bedingungen für die Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe zu ermitteln, oder wenigstens dass sie mich brieflich im voraus benachrichtigen wollten, wenn jemand eine solche Untersuchung beginnen will, damit ich nicht unnütz Zeit

verschwende, welche in solchem Falle besser auf eine andere Arbeit angewendet werden könnte. Ich glaube zu einem solchen Ersuchen berechtigt zu sein, da ich seit 3 Jahren mit daraufhinzielenden Untersuchungen beschäftigt bin.

Upsala, Universitätslaboratorium, den 17. October 1886.

---

581. Ad. Claus und H. Hirzel: Zur Kenntniss der alkylirten Derivate des Anilins.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. October.)

In einer vor zwei Jahren (diese Berichte XVII, 1324) veröffentlichten Mittheilung von mir und Howitz haben wir gezeigt, dass bei der Einwirkung von Kalilauge auf die gleichzeitig Methyl und Aethyl enthaltenden quaternären Ammoniumderivate des Anilins immer der Aethylrest abgespalten wird, und wir hatten aus dieser Thatsache vermuthungsweise den weiteren Schluss gezogen, dass in anderen quaternären, vom Anilin derivirenden Ammoniumjodiden, in denen ausser Methyl oder Aethyl noch andere Alkyle enthalten sind, stets die Kohlenstoff-reichsten Alkylreste bei der genannten Reaction ausgeschieden werden möchten.

Die Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Hirzel neuerdings in dieser Hinsicht ausgeführt habe, haben für den Propylrest diese Schlussfolgerung vollkommen bestätigt. Zu diesen Versuchen diente das Methyl-Aethyl-Propyl-aniliniumjodid, und wir haben die Darstellung dieser Verbindung zugleich noch einmal dazu benutzt, einen weiteren Beweis zu liefern, dass es gleichgiltig ist, in welcher Reihenfolge die Einführung der drei Alkylreste an den Stickstoff des Anilins erfolgt. Das Additionsproduct von Jodmethyl zu Aethylpropylanilin ist identisch mit dem Additionsproduct von Jodäthyl zu Methylpropylanilin und mit beiden endlich ist auch das Product von Jodpropyl zu Methyläthylanilin identisch.

Methylpropylanilin: $C_6H_5 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$, haben wir dargestellt aus dem Methylanilin durch Addition von Jodpropyl; die Reaction erfolgt nicht in der Kälte, ist aber nach etwa achtstündigem Erhitzen auf Wasserbadtemperatur beendigt. Man erhält eine zu-

nächst dickflüssige, zähe Masse, die nach einiger Zeit zu einer bleigrauen, blättrig-krystallinischen Masse erstarrt. Zur Reinigung löst man in Wasser und schüttelt diese Lösung zur Entfernung von noch vorhandenem, unveränderten Methylanilin und Jodpropyl mit Aether aus. Auf Zusatz von Alkali zu der getrennten wässerigen Lösung erhält man dann ein Oel abgeschieden, das nach einmaliger Rectification constant bei 212° C. (uncorr.) siedet. Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	80.53	80.05	80.43 pCt.
H	10.06	10.14	10.07 »

Die Base bildet ein schwach gelbgefärbtes Oel, das sich am Licht verhältnissmässig langsam bräunt, und sich in seinen Eigenschaften, namentlich den Löslichkeitsbeziehungen vollkommen analog dem Anilin verhält.

Das salzsaure Salz ist aus der Auflösung der Base in Salzsäure nicht leicht krystallisirt zu erhalten. Wir haben gefunden, dass das daher rührt, dass die beim Eindampfen hinterbleibende Masse etwas freie Salzsäure sehr fest hält. Erst wenn diese wenigstens zum grössten Theil entfernt ist, nimmt das Salz krystallinische Structur an. Man erreicht dieses dadurch, dass man mehrmals mit Wasser zur Trockne eindampft. Die zerkleinerte Masse ist äusserst hygroskopisch und wird erst nach tagelangem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum trocken; sie schmilzt dann bei 106° C. (uncorr.). Die Chlorbestimmungen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
Cl	19.85	19.92	19.13 pCt.

Methylpropylanilinäthyljodid: $C_6H_5 . N \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases} . C_2H_5J$. Die Addition erfolgt nach dem Mischen molecularer Mengen Base und Jodäthyl von selbst, aber sehr langsam; nach einigen Tagen hat sich erst eine sehr geringe Menge des gebildeten Additionsproductes als syrupartige Masse unter der leichtbeweglichen Jodäthyllösung abgesetzt. Durch etwa achtstündiges Erhitzen am aufrechtstehenden Kühler auf Wasserbadtemperatur ist die Reaction beendet. Das Product ist eine zähflüssige, honigdicke Masse, die durch Auswaschen mit Aether gereinigt wird. In Wasser ist sie leicht löslich, konnte aber bis jetzt auf keine Weise in feste Form gebracht werden. Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	46.40	46.41	47.29 pCt.
H	6.63	6.81	6.57 »
J	41.26	—	41.54 »

Durch Kochen mit concentrirter Kalilauge wird die Verbindung leicht zersetzt; nach kaum einstündigem Kochen ist die Anfangs zu einem zähen Klumpen zusammengeflossene Masse in ein leicht bewegliches, auf der Oberfläche der wässrigen Kalilauge schwimmendes, gelbes Oel verwandelt. Von der Kalilauge abgehoben, mit Wasser gewaschen und dann über Kali getrocknet, destillirte dasselbe zum grössten Theil bei 202—205° C., also bei dem Siedepunkt des Methyläthylanilins. Als solches wurde es noch durch Darstellung des Jodmethyladditionsproductes bestätigt; dieses, welches sich aus der Lösung des Oeles in Jodmethyl nach 6tägigem Stehen in der Kälte in schönen, grossen Krystallen abgesetzt hatte, zeigte den von Howitz[1]) für das Dimethyläthylaniliniumjodid bestimmten Schmelzpunkt von 126° C. (uncorr.). Es ist also, wie erwartet, der kohlenstoffreichste Alkylrest, C_3H_7, abgespalten worden.

Zur Darstellung des Additionsproductes von Jodmethyl mit Aethylpropylanilin musste zuerst die letztere Base synthetisch hergestellt werden; wir haben dies sowohl durch Umsetzung von Propylanilin[2]) mit Aethylbromid, wie von Aethylanilin mit Propylbromid ausgeführt. Die letztere Reaction geht, obgleich der zu addirende Alkylrest ein Kohlenstoff-reicherer ist, schneller vor sich, als die erstere, sie ist nach mehrstündigem Erhitzen auf Wasserbadtemperatur beendigt, während die Vereinigung von Propylanilin und Aethylbromid mehrere Tage erfordert. In beiden Fällen erhält man dieselben Krystalle der Verbindung:

$C_6H_5 . N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_3H_7 . HBr \end{cases}$, aus denen, nach dem Reinigen durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether, bei der Zersetzung mit Kali das:

Aethylpropylanilin: $C_6H_5 . N \begin{cases} C_2H_5 \\ C_3H_7 \end{cases}$, als ein hellgelbes Oel mit dem constanten Siedepunkt 216° C. (uncorr.) erhalten wird. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	80.58	80.53	80.98 pCt.
H	10.55	10.83	10.43 »

Salsaures Aethylpropylanilin. Auch dieses Salz, durch Auflösen der Base in Salzsäure dargestellt, hält einen Ueberschuss über die moleculare Menge dieser Säure energisch zurück, und krystallisirt

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1325.

[2]) Das Propylanilin wurde nach der Vorschrift von Claus und Roques (diese Berichte XVI, 909) dargestellt; das verwendete Präparat hatte den constanten Siedepunkt 213° C. (uncorr.)

dann um so schwieriger, je mehr freie Säure vorhanden ist. Nach wiederholtem Auflösen in Wasser und scharfem Eindampfen der Lösung erhält man das Salz als eine krystallinische Masse, die nach längerem Trocknen zu einem Pulver zerfällt und bei 131° C. (uncorr.) schmilzt. Bei den Analysen ergaben sich folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	Berechnet
Cl	18.34	17.92	17.79 pCt.

Aethylpropylanilinmethyljodid: $C_6H_5 . N\{^{C_2H_5}_{C_3H_7} CH_3J$.

Die Addition von Methyljodid zu dem Aethylpropylanilin erfolgt leichter, als die von Aethyljodid zum Methylpropylanilin und wie die von Propyljodid zum Methyläthylanilin. Das erhaltene Additionsproduct bildet einen nicht krystallisirbaren Syrup und besitzt alle Eigenschaften, wie sie oben für das Methylpropylanilinäthyljodid beschrieben sind. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden I.	II.	Berechnet
C	46.82	47.21	47.29 pCt.
H	6.64	6.59	6.57 »

Bei der Behandlung des Jodids mit concentrirter Kalilauge genügte einstündiges Erhitzen, um vollständige Zersetzung zu bewirken. Das abgeschiedene Oel destillirte nach dem Reinigen und Trocknen über festem Kali bei 203° C. über und documentirte sich auch durch die Analyse als Methyläthylanilin:

	Gefunden I.	II.	Berechnet
C	79.73	79.78	80.00 pCt.
H	9.73	9.69	9.63 »

Methyl-Aethyl-Anilin-Propyljodid: $C_6H_5 . N\{^{CH_3}_{C_2H_5} C_3H_7J$.

Das zur Darstellung dieser quaternären Verbindung nöthige Methyläthylanilin haben wir nach der Vorschrift von Claus und Howitz[1]) dargestellt. Beiläufig sei erwähnt, dass das von Hofmann[2]) als nicht krystallisirbar angegebene salzsaure Methyläthylanilin doch im festen, krystallisirten Zustand erhalten werden kann. Es verhält sich damit, wie mit dem oben angeführten Aethylpropylanilinchlorhydrat. Löst man die Base zur Gewinnung des Salzes in Salzsäure auf, so wird ein Ueberschuss der Säure energisch festgehalten, und ehe dieser — wenigstens der Hauptsache nach — entfernt ist, kann das Salz nicht krystallisirt erhalten werden. — Das krystallisirte Methyläthylanilin-

[1]) Diese Berichte XVII, 1325.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 74, 159.

chlorhydrat schmilzt bei 114° C. (uncorr.) und ist sehr hygroskopisch. — Die Analyse liess folgende Zahlen finden:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Cl	20.76	20.26	20.70 pCt.

Die Addition von Propyljodid zu Methyläthylanilin erfolgt äusserst schwierig. Nach 24stündigem Erhitzen der Ingredienzien auf dem Dampfbad war noch keine erkennbare Veränderung eingetreten, und ebenso wenig erfolgte eine Reaction beim Erhitzen auf 120° C. im geschlossenen Rohr. Erst wenn die Mischung etwa 8 Stunden lang auf 145—150° C. erhitzt worden ist, hat sich die dickflüssige, in Wasser lösliche, nicht krystallisirbare Verbindung: $C_6H_5.N\{^{CH_3}_{C_2H_5}C_3H_7J$ gebildet, welche allen ihren Eigenschaften nach mit den oben beschriebenen, gleich zusammengesetzten Jodiden identisch ist.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	46.86	46.83	47.29 pCt.
H	6.72	6.43	6.56 »

Als zur Reinigung nach der üblichen Methode dieses Präparat in Wasser gelöst und diese Lösung mit Aether ausgeschüttelt wurde und in einem Versuch die Schichten nicht gleich getrennt wurden, entwickelte sich nach einiger Zeit in der wässrigen Lösung eine rothe, nicht unbedeutende Trübung, die sich beim Schütteln im Aether löste. Und solche Ausscheidungen lassen sich beim Stehenlassen der mit Aether durchgeschüttelten wässrigen Lösungen des Jodids beliebig oft wiederholt hervorbringen. Wie wir constatirt haben, beruht diese Erscheinung darauf, dass eine Umsetzung des quaternären Jodids mit Wasser zu Propylalkohol und jodwasserstoffsaurem Methyläthylanilin erfolgt. Und ebenso, wie beim Schütteln mit Aether, tritt diese interessante Umsetzung ein, wenn die wässrige Lösung des Methyl-Aethyl-Propyl-Aniliniumjodids längere Zeit gekocht wird, so dass man dieses Salz nur einige Male in Wasser zu lösen und die Lösungen einzudampfen braucht, um es vollständig in das Jodhydrat der tertiären Base überzuführen. Nachdem eine Lösung des quaternären Jodid's in der beschriebenen Weise etwa 20mal mit Aether behandelt war, bis nach neuem Durchschütteln mit Aether fast keine Trübung mehr erfolgte, wurde die wässrige Lösung eingedampft, und dabei wurde nun ein krystallinischer Rückstand erhalten, dessen Analyse nach dem Trocknen zu folgenden Zahlen führte:

	I.	II.
C	42.01	41.50 pCt.
H	6.02	5.53 »

Es entsprechen diese Zahlen nahezu der Zusammensetzung des jodwasserstoffsauren Methyläthylanilins, welche verlangt:

C	41.13 pCt.
H	5.33 »

Nun wurden 12 g des Additionsproductes von Jodmethyl zu Aethylpropylanilin wiederholt mit Wasser zur Trockne verdampft und die zuletzt vollkommen krystallinisch gewordene Masse der Analyse unterworfen. Dabei wurde gefunden:

	I.	II.
C	41.73	41.68 pCt.
H	5.59	5.47 »

Ist hiermit einerseits ein weiterer Beleg dafür geliefert, dass nur ein Methyläthylpropylaniliniumjodid existirt, für dessen Darstellung es gleichgiltig ist, in welcher Reihenfolge die einzelnen Alkylreste in das Anilin eingeführt werden, so folgt andererseits der Schluss, dass, — wie die Addition von Halogenalkylen zur Bildung von quaternären Anilinderivaten sich um so schwieriger vollzieht, je kohlenstoffreicher der Alkylrest ist, und wie dem entsprechend durch die Einwirkung von Kali aus solchen quaternären Jodiden immer der kohlenstoffreichste Alkylrest ausgeschieden wird, — für die Abscheidung eines Propylrestes schon nicht einmal mehr die Einwirkung von Kalihydrat nöthig ist, sondern schon anhaltendes Kochen mit Wasser genügt. — Ich lasse die Versuche mit Kohlenstoffreicheren Halogenalkylen in verschiedener Weise fortsetzen und werde dabei auch auf die früheren Versuche von mir und Rautenberg[1]) zurückkommen, nach denen eine Addition von Amylbromid zu Dimethylanilin überhaupt nicht mehr zu erreichen ist.

Was die grössere oder geringere Leichtigkeit, mit der sich Halogenalkyle und dialkylirte Aniline vereinigen, im Allgemeinen anbetrifft, so hängt dieselbe zunächst von der Natur des Halogenes ab; wie überhaupt, auch wenn es sich nicht gerade um tertiäre Anilinabkömmlinge handelt, addiren sich die Jodide am leichtesten, etwas schwieriger die Bromide, am schwersten die Chloride. — Demgegenüber haben aber die Bromide andererseits vor den Jodiden den Vorzug, dass sie sich weniger leicht zersetzen und in Folge dessen weniger verharzte Nebenproducte liefern. Zweitens aber ist die Leichtigkeit, mit der die Addition erfolgt, abhängig von der Zusammensetzung der Alkyle, und zwar ebensowohl des mit dem Halogen verbundenen, wie der schon in der tertiären Base enthaltenen Alkylreste. In wie weit dabei das erstere Alkyl oder die letzteren einen dominirenden Einfluss haben, darüber

[1]) Diese Berichte XVI, 621.

zu entscheiden, reichen die bis jetzt gemachten Erfahrungen noch nicht aus. Jedenfalls aber steht soviel fest, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt der Alkylreste die Additionsfähigkeit abnimmt.

Freiburg i. Br., im October 1886.

582. Otto N. Witt: Ueber die Eurhodine und Laurent's Naphtase.

(4. Mittheilung über Eurhodine.)

(Eingegangen am 29. October 1886.

Vor Kurzem habe ich gezeigt[1]), dass die Piria'sche Naphtionsäure ($\alpha_1\alpha_3$-Naphtylaminsulfosäure) bei ihrer Ueberführung in Azofarbstoffe die substituirende Azogruppe in der β-Stellung empfängt und dass in Folge dessen die so entstandenen Farbstoffe bei der Reduction eine Sulfonsäure des Orthonaphtylendiamins liefern, welche sich durch Behandlung mit Phenanthrenchinon in die Sulfonsäure des Diphenylennaphtazins[2]) quantitativ überführen lässt.

Es lag nun nahe, zu versuchen diese Sulfonsäure durch die Kalischmelze in das zugehörige und bis jetzt unbekannte Eurhodol überzuführen. In der That gelingt diese Ueberführung mit ausserordentlicher Leichtigkeit und vollständig quantitativ.

Das beschriebene citronengelbe Natriumsalz der Diphenylennaphtazinsulfonsäure wird in einer Silberschale mit soviel starker Kalilauge und festem Kali versetzt, dass nach der Auflösung des letzteren und Verdampfung des überschüssigen Wassers ein steifer, gelber Brei entsteht. Erhitzt man diesen unter beständigem Umrühren auf offener Flamme, so tritt ein Moment ein, in welchem die gelbe Farbe des Gemisches plötzlich in eine rein zinnoberrothe übergeht. Die Umsetzung ist dann vollendet und jede Spur der Sulfonsäure verschwunden.

---

[1]) Zur Constitution der Naphtionsäure und des Congoroths, diese Berichte XIX, 1719.

[2]) Der Majorität der über diesen Gegenstand arbeitenden Forscher folgend, werde ich von jetzt an die Körper dieser Klasse als »Azine« bezeichnen, eine Aenderung, welche unabweisbar geworden ist, nachdem die von Hinsberg für die »Chinoxaline« angenommene Constitution sich als die wahrscheinliche Constitution der Ketinbasen erwiesen hat. S. Oeconomides, diese XIX, Berichte 2524.

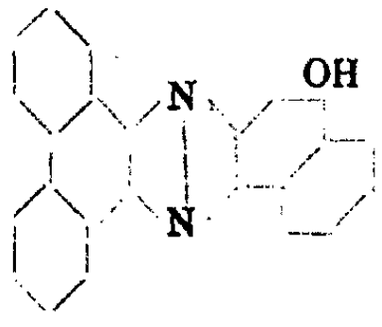
Beim Auflösen der Schmelze in Wasser bleibt das Kaliumsalz des neuen Eurhodols als orangerothes krystallinisches Pulver grösstentheils ungelöst und kann in dieser Form gesammelt werden. Da es sich indessen beim Auswaschen allmählich auflöst, so thut man besser, die mit Wasser mässig verdünnte Schmelze in überschüssige Salzsäure einzutragen, wobei sich das Chlorhydrat des neuen Eurhodols als zinnoberrothes, völlig unlösliches Pulver abscheidet. Nimmt man statt Salzsäure Essigsäure, so fällt das freie Eurhodol in Form orangegelber krystallinischer Flocken.

Dieses neue Eurhodol ist als solches vollkommen unlöslich in allen mir bekannten Lösungsmitteln. Eine Krystallisation desselben ist mir daher blos auf einem Umwege gelungen. Es zeigte sich nämlich, dass das bereits erwähnte zinnoberrothe Chlorhydrat die Unlöslichkeit seiner Muttersubstanz nicht theilt, sondern sich unzersetzt, mit rother Farbe in siedendem Phenol auflöst, ohne indessen beim Erkalten leicht zu krystallisiren. Lässt man daher eine solche Lösung auf etwa 100° abkühlen und versetzt nun mit siedendem Alkohol, welchem ganz wenig Anilin zugefügt ist, so wird durch das letztere die vorhandene Salzsäure abgesättigt, die Lösung wird gelb und es beginnt die Abscheidung feiner seidenglänzender Nadeln des Eurhodols. Diese werden auf dem Saugfilter gesammelt, mit siedendem Alkohol gewaschen und bei 130 bis 140° getrocknet.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung $C_{24}H_{14}N_2O$.

	Gefunden		Berechnet		
C	83.24	I.	82.82	II.	—
H	4.05		4.27		—
N	8.09		—		8.20
N	4.62		—		—
	100.00				

Ueber die Constitution dieses Körpers kann kein Zweifel obwalten. Dieselbe ist, der Sulfonsäure entsprechend, welche als Ausgangsmaterial diente:



Der neue Körper bildet rein gelbe, aus feinen Nadeln zusammengesetzte, wollige Flocken. Für sich erhitzt sublimirt er, unter partieller Verkohlung, in der allen Eurhodinkörpern eigenen lockeren Form.

Er löst sich in siedender rauchender Salpetersäure unter Bildung eines Nitroderivates.

Ganz ausserordentlich schön und charakteristisch ist die Schwefelsäurereaction des neuen Körpers. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich nämlich mit tiefreinblauer Farbe, welche so intensiv ist, dass die allergeringsten Spuren zu ihrer Entstehung ausreichen. Es bildet sich offenbar das zweifach schwefelsaure Salz. Da dasselbe aber nur bei fast vollständiger Abwesenheit von Wasser existenzfähig ist, so genügt ein sehr geringer Wasserzusatz zu der blauen Lösung, um die Farbe derselben aus blau in das prachtvolle Carminroth des einfach sauren Sulfates umschlagen zu lassen, welches sich als fein krystallinische Fällung abscheidet. Der Farbenwechsel ist nicht, wie bei den meisten andern Eurhodinkörpern, ein allmählicher, sondern ein ganz plötzlicher, aus tiefem Blau in leuchtendes Roth.

Erhitzt man die blaue Schwefelsäurelösung dieses Eurhodols, so tritt ein Punkt ein, wo die Farbe aus blau durch violett und roth rasch in gelb übergeht. Es entsteht eine Sulfosäure, welche Wolle schwefelgelb färbt. Eine andere, wahrscheinlich Monosulfosäure entsteht beim Erwärmen des Eurhodols mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade, wobei die Lösung rein violett wird. Beim Verdünnen mit Wasser und Zusatz von essigsaurem Natrium scheidet sich das (saure) Natriumsalz dieser Sulfonsäure als gelatinöser rother Niederschlag aus.

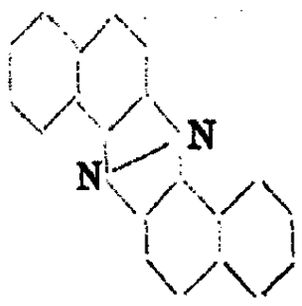
Es sei hier noch bemerkt, dass das neue Eurhodol, wie viele Eurhodinkörper in hohem Grade die Eigenschaft zeigt, beim Reiben elektrisch zu werden. Versucht man dasselbe in trockenem Zustande im Achatmörser zu verreiben, so geräth die ganze Masse in hüpfende Bewegung und wird weithin zerstreut. Seine Muttersubstanz, die Diphenylennaphtazinsulfosäure ist ziemlich lichtempfindlich. Die citronengelben Nadeln ihres Natriumsalzes werden schon durch zerstreutes Tageslicht roth gefärbt.

Ersetzt man in den beschriebenen Versuchen das Phenanthrenchinon durch β-Naphtochinon, so verlaufen dieselben ganz ähnlich, dagegen sind die Ausbeuten, wie immer, wenn β-Naphtochinon zur Azinbereitung dient, kümmerliche. Die entstandene α-β-Naphtazinsulfosäure liefert in der Kalischmelze ein Eurhodol, welches dem beschriebenen ähnlich und ohne weiteres Interesse ist, diese Reaction wurde daher nur qualitativ verfolgt.

Dagegen erwies sich das diesen Substanzen zu Grunde liegende Naphtazin als ein interessanter Körper. Derselbe ist nämlich identisch mit der von Laurent entdeckten Naphtase.

Dieser Körper wurde von Laurent[1]) bei der Destillation von α-Nitronaphtalin mit gebranntem Kalk erhalten. Doerr[2]) erhielt den gleichen Körper ebenfalls mit sehr schlechten Ausbeuten durch Destillation von Nitronaphtalin mit Zinkstaub und Schichuzky[3]) durch Destillation von α-Naphtylamin mit Bleioxyd. Klobukowski[4]) studirte den Körper und seine Bildungsweisen näher und bestätigte die schon von Doerr gemachte Angabe, dass in der Naphtase das bis dahin unbekannte α-Azonaphtalin vorliege. Keiner dieser Forscher scheint versucht zu haben, diese Ansicht durch Reduction des Azokörpers zu α-Naphtylamin zu bestätigen. Als nun später Nietzki und Goll[5]) das wahre α-Azonaphtalin darstellten und zeigten dass dasselbe von dem Laurent'schen Körper durchaus verschieden sei, wurde die Constitution dieses letzteren wieder ebenso räthselhaft wie sie es Anfangs gewesen war.

Es hat sich nun herausgestellt, das die Naphtase nichts anderes ist, als α-β-Naphtazin



und dass der Bruttoformel derselben 2H weniger zukommen, als bisher angenommen wurde. Dass dieser Umstand in den vorliegenden Analysen nicht zum Ausdruck kommt, ist bei einem so hoch molekularen, wasserstoffarmen Körper, welcher ausserdem noch seines Stickstoffgehaltes wegen mit vorgelegten Kupferspiralen verbrannt werden muss, nicht zu verwundern. Auffallender ist es dagegen, dass seine deutlich basischen Eigenschaften bisher unbeachtet geblieben sind. Der Körper löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rein violetter Farbe. Beim Zusatz von Wasser aber wird er nicht, wie die bisherigen Autoren angeben, ohne weiteres gefällt, sondern es tritt zunächst eine Farbenänderung der Lösung in intensives Orangegelb ein und erst weiterer Zusatz von viel Wasser wirkt fällend. Ebenso ist es Klobukowski, welcher eine Methode zur Krystallisation des Körpers durch Zusatz von Wasser zu einer eisessigsalpetersauren

---

[1]) Laurent, Ann. chem. pharm. IX, 384.
[2]) Doerr, diese Berichte III, 291; X, 772.
[3]) Schichuzky, diese Berichte VII, 1454.
[4]) Klobukowski, diese Berichte X, 570.
[5]) Nietzki und Goll, diese Berichte XVIII, 297.

Lösung desselben angiebt, nicht aufgefallen, dass diese Lösung eine intensiv gelbe Farbe besitzt.

Zur Darstellung des Körpers lässt man β-Naphtochinon auf Orthonaphtylendiamin in essigsaurer Lösung einwirken. Die Reaction erfolgt nicht glatt, sondern ist von der Bildung dunkler Nebenproducte begleitet.

4.6 g reines Orthonaphtylendiamindichlorhydrat (durch Reduction von Phenylazo-β-Naphtylamin dargestellt), werden in möglichst wenig heissem Wasser gelöst. Diese Lösung wird nach dem Erkalten mit 5 g krystallisirtem Natriumacetat und 50 ccm Eisessig versetzt und in einer Kältemischung abgekühlt. Sie wird alsdann mit einer ebenfalls abgekühlten Lösung von 3.2 g β-Naphtochinon in 50 ccm Eisessig vermischt und einige Stunden sich selbst überlassen. Aus der sehr dunklen Lösung scheidet sich das neue Azin als schwarzbrauner Krystallniederschlag aus, welcher abgesaugt, mit heissem Alkohol gewaschen und der Sublimation oder Destillation unterworfen wird. Das Azin ist ganz unzersetzt flüchtig, während die begleitenden Farbstoffe verkohlen.

Obgleich die Substanz keineswegs so total unlöslich ist, wie Klobukowski angiebt, so war es doch ziemlich schwierig, ein passendes Medium für die Krystallisation desselben zu finden, weil die meisten Lösungsmittel in der Wärme nur wenig mehr von demselben aufnehmen als in der Kälte. Ein bequemer Weg zur Erreichung des gesuchten Zweckes ergab sich schliesslich in der Verwendung von Naphtalin, welches bei seinem Siedepunkte grosse Mengen des Azins aufzunehmen im Stande ist. Man lässt vollständig erkalten und kocht den erhaltenen Krystallkuchen mit Alkohol oder Benzol aus, wobei das Azin in Form schöner gelber Nadeln ungelöst zurückbleibt. Dasselbe wurde bei 130—140° getrocknet und analysirt.

	Berechnet		Gefunden	
	für $C_{20}H_{14}N_2$	für $C_{20}H_{12}N_2$	I	II
C	85.10	85.71	85.79	—
H	4.97	4.29	5.06	—
N	9.93	10.00	—	10.17
	100.00	100.00		

Die gelben Nadeln dieses Körpers schmelzen bei 275° scharf. In Alkohol, Benzol und Eisessig lösen sie sich spärlich, mit schwacher violetter Fluorescenz, Phenol und Anilin lösen reichlicher. Concentrirte Schwefelsäure löst mit reinvioletter Farbe, beim Verdünnen wird die Lösung orangegelb und lässt schliesslich unter Entfärbung die freie Base fallen. Das $\alpha\beta$-Naphtazin ist unzersetzt flüchtig und sublimirt leicht in Form langer, gelber Nadeln oder wolliger Flocken. Bei raschem Erhitzen destillirt es als rasch erstarrendes gelbes Oel.

Zum Vergleich habe ich Naphtase aus α-Nitronaphtalin nach der Methode von Doerr dargestellt. Ich habe die Reactionen derselben mit den angegebenen Reactionen des α-β-Naphtazins verglichen und gefunden, dass beide Körper sowohl in diesen Reactionen, als auch in ihrem ganzen Habitus genau übereinstimmen.

Bei allen bisher beobachteten Bildungsweisen der Naphtase entsteht dieselbe, wie schon Klobukowski angiebt, der dieselben vergleichend studirt hat, nur in verschwindenden Mengen. Es wäre daher müssig, theoretische Speculationen über die Bildungsweise derselben anzustellen. Nur soviel lässt sich sagen, dass der Sauerstoff des Nitronaphtalins bei hoher Temperatur oxydirend auf dasselbe einwirkt und dass dabei eine Condensation zu Naphtazin stattfindet. Die von den verschiedenen Experimentatoren zugesetzten unorganischen Substanzen dienen einfach zur Ueberhitzung des Nitronaphtalins und zur Verhinderung allzuraschen Verdampfens; und es ist daher ganz gleichgültig, ob man Aetzkalk oder Zinkstaub anwendet.

Organisches Laboratorium der Königl. techn. Hochschule zu Berlin, den 27. October 1886.

---

583. B. Rathke: Bemerkungen zu einer Abhandlung des Herrn Merling.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 29. October.)

Das letzte Heft dieser Berichte enthält eine Publication des Herrn Merling, welche mir ein wesentliches Verdienst an der richtigen Deutung seines Bromdimethylpiperidinammoniumbromids zuweisen will, und aus welcher leicht ein Vorwurf für Herrn Roser herausgelesen werden könnte, als ob derselbe geistiges Eigenthum, das ihm nicht gebührte, für sich in Anspruch genommen habe. Ich habe darauf in Herrn Roser's wie in meinem eigenen Interesse einige Worte zu erwidern.

Es geschieht wohl in jedem Laboratorium, dass die daselbst Arbeitenden ihren Untersuchungen gegenseitiges Interesse zuwenden und ihre Meinungen über dieselben austauschen. So sind auch hier die Arbeiten des Herrn Merling seiner Zeit zwischen ihm und den Herren Zincke, Roser und mir selbst häufiger besprochen worden, und es

scheint mir ebenso unmöglich als unzulässig, jetzt nach zwei Jahren feststellen zu wollen, welche Ansichten und Vermuthungen der Eine oder der Andere damals geäussert hat. Ueberhaupt sollte man in solchen Fällen gehalten sein, einem Jeden das von ihm beigetragene Scherflein zu registriren und zuzutheilen, so würde das so beengend wirken, dass man vorziehen müsste, auf jede Besprechung und damit auch auf manche Förderung zu verzichten. — Indem Roser durch Betrachtungen, die ganz sein Eigenthum sind, zu der Ladenburg'schen Formel des Dimethylpiperidins geführt wurde, lag meines Erachtens für ihn kein Hinderniss vor, damit zusammenhängende Erscheinungen heranzuziehen, mochten dieselben nun in unseren Gesprächen berührt worden sein oder nicht.

Marburg, den 28. October 1886.

---

584. M. Freund und W. Will: Ueber einige in der Wurzel von Hydrastis canadensis enthaltene Pflanzenstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 11. October von Hrn. Freund.)

Bei Untersuchung der Wurzel von Hydrastis canadensis fand Perrins [1]), dass neben Berberin noch ein anderes Alkaloïd darin enthalten sei, welchem er den Namen »Hydrastin« beilegte. Zur Darstellung desselben verwendete er die Mutterlaugen, welche nach Abscheidung des Berberins mittelst verdünnter Säuren hinterbleiben. Dieselben werden mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, bis ein beim Umrühren sich nicht mehr lösender Niederschlag eines dunkel gefärbten Harzes entsteht. Fügt man alsdann zu dem Filtrat einen geringen Ueberschuss von Ammoniak, so fällt ein gelbbrauner Niederschlag, der, aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt, das Hydrastin in farblosen, glänzenden Prismen ergiebt.

Kurze Zeit darauf beschäftigte sich Mahla [2]) mit der Untersuchung der Base. Er stellte für dieselbe die Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ auf, und beschrieb das salzsaure Salz sowie die Doppelverbindung mit Platinchlorid.

Wir sind bei der Darstellung des Hydrastins auf Schwierigkeiten gestossen. Der erwähnte, gelbbraune Niederschlag bildet sich in

---

[1]) Pharm. Journ. Trans. III, 546.

[2]) Sill. Am. Journ. (2) XXXVI, 57.

reichlicher Menge, aber er lässt sich nur schwer umkrystallisiren, und eine Ausbeute von 1½ pCt. der Wurzel — wie von Perrins angegeben wird — haben wir nicht erhalten. Wir haben es daher für praktisch befunden, die Wurzel fein gepulvert mit Aether zu extrahiren. Der beim Verdunsten hinterbleibende Rückstand wird in heissem Alkohol gelöst, und das Filtrat scheidet alsdann beim Erkalten Krystalle von Hydrastin in fast reinem Zustande ab. Die Base ist durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Herr Dr. Wülfing hatte die Güte, die aus alkoholischer Lösung gewonnene Substanz, deren Schmelzpunkt bei 132° liegt, zu messen. Das Hydrastin krystallisirt im rhombischen System:

$$a : b : c = 0.8461 : 1 : 0.3761.$$

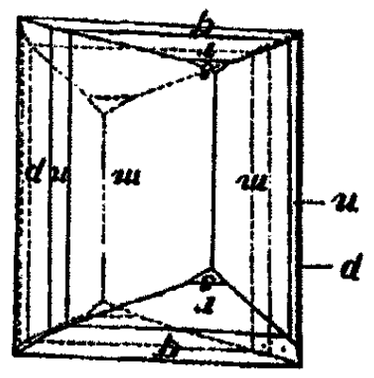
Beobachtete Formen:

$$m = \infty P\,(110),\ n = \infty \breve{P}\,3/2\,(230),$$

$$p = \infty \breve{P}3(130),\ q = 2/3\,\overline{P}\infty\,(203),\ r = \overline{P}\infty\,(101),$$

$$s = 4/3\,\overline{P}\infty\,(403).$$

Die schwachgelben, nach allen Richtungen gleich stark ausgebildeten Krystalle waren nur von Flächen der Prismen- und der Makrodomen-Zone begrenzt. Beide Zonen sind ausserordentlich reich entwickelt, ausserdem findet an sämmtlichen Individuen oscilatorische Ausbildung der Flächen statt, worunter bei der Winkelmessung die Reflexe erheblich leiden. Aus einer grösseren Zahl von Messungen, im ganzen an 8 Krystallen ausgeführt, konnten indessen obige Indices ermittelt werden.



	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	80° 28′	—
$n : n = 230 : 2\bar{3}0$	102° 42′	103° 32′
$p : p = 130 : 1\bar{3}0$	136° 48′	137° 0′
$r : r = 101 : \bar{1}01$	47° 55′	—
$q : q = 203 : \bar{2}03$	33° 14′	33° 0′
$s : s = 403 : \bar{4}03$	60° 25′	61° 18′
$m : s = 110 : 403$	67° 38′	67° 6′
$m : r = 110 : 101$	72° 9′	71° 57′
$m : q = 110 : 203$	77° 19′	77° 29′
$n : s = 230 : 403$	—	71° 37′
$n : r = 230 : 101$	75° 10′	75° 26′
$n : q = 230 : 203$	78° 52′	79° 53′
$p : s = 130 : 403$	—	79° 14′
$p : r = 130 : 101$	81° 1′	81° 26′
$p : q = 130 : 203$	84° 11′	84° 2′

Zur optischen Untersuchung waren die Krystalle nicht geeignet, auch wurde keine Spaltbarkeit beobachtet.

Die Lösungen des Hydrastins sind optisch aktiv. Gefunden wurde für eine Auflösung in Chloroform $\alpha_D = -67.8^0$. (1.2759 g zu 50 cbcm gelöst polarisirten bei 17° im Soleil-Scheibler'schen Apparat in einem Rohr von 200 mm Länge im Mittel 10.0°.)

Eine Auflösung in wässriger Salzsäure ergab ein Drehungsvermögen von $\alpha_D = +127.3^0$. (2.025 g Hydrastin gelöst in wässriger Salzsäure — 1 Molekül Hydrastin auf 2 Moleküle HCl — zu 50 cbcm polarisirten im Soleil-Scheibler im 200 mm langen Rohr + 35.5°.) Die Chloroformlösung zeigt also das entgegengesetzte Verhalten wie die wässrige saure Lösung des Alkaloids. Eine nähere Untersuchung ist im Gange.

Wir haben von der Substanz eine Analyse ausgeführt, welche die von Mahla aufgestellte Formel zu bestätigen scheint.

	Ber. für $C_{22}H_{23}NO_6$	Gefunden
C	66.49	66.27 pCt.
H	5.82	6.01 »
N	3.52	3.98 »

Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastin.

Uebergiesst man Hydrastin mit Jodmethyl, so löst sich ersteres nach kurzer Zeit klar auf. Man verdunstet alsdann das überschüssige Methyljodid auf dem Wasserbade, und krystallisirt den Rückstand aus absolutem Alkohol oder aus Wasser um. Aus beiden Lösungsmitteln scheiden sich weisse Nadeln ab, welche bei 208° schmelzen und das Jodmethylat des Hydrastins darstellen. Bei einer Jodbestimmung gaben

0.5497 g Substanz 0.2440 g Jodsilber.

	Ber. für $(C_{22}H_{23}NO_6)CH_3J$	Gefunden
J	23.56	23.90 pCt.

Löst man die Substanz in heissem Wasser und digerirt man sie einige Zeit mit feuchtem Silberoxyd, so scheidet das stark eingeengte Filtrat beim Erkalten kleine, glänzende Krystalle ab, welche bei circa 236—238° schmelzen und noch nicht näher untersucht sind.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Hydrastin.

5 g Hydrastin werden in einem Ueberschuss von Salzsäure gelöst, die Lösung zu etwa 2 L verdünnt, und 10 g Kaliumpermanganat, gelöst in circa 2 L Wasser, allmählich in der Kälte hinzugefügt. Das Reactionsproduct wird alsdann mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht, filtrirt und stark eingedampft. Beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich aus der Lösung eine Substanz

aus, die durch Filtration getrennt wird. Das Filtrat schüttelt man mit Aether und krystallisirt den beim Abdunsten erhaltenen Rückstand zusammen mit der auf dem Filter befindlichen Substanz aus heissem Wasser mit etwas Thierkohle um. Man erhält so farblose Nadeln, die bei 146° schmelzen, in Alkohol und Aether sich lösen und daraus auch krystallisirt werden können. Dieselben sind stickstofffrei, lösen sich in Ammoniak und Natriumcarbonat und ergeben bei der Verbrennung folgende Zahlen:

C	57.08	57.05 pCt.
H	5.08	4.82 »

Das Silbersalz der Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Man erhält es am besten, wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung der Säure mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat einengt. Es scheiden sich alsdann farblose Krystalle ab, deren Analyse das folgende Resultat ergab:

Ag = 33.33 pCt.

Aus diesen Daten berechnet sich das Molekül der Säure zu $C_{10}H_{10}O_5$. Dies ist aber die Formel für die Opiansäure, (Berechnet C = 57.14 H 4.76 . Ag für $C_{10}H_9O_5Ag$ = 34.07) und wie in der Zusammensetzung und im Schmelzpunkt, so stimmt sie auch in allen übrigen Eigenschaften mit dieser genau charakterisirten Säure überein, so dass über die Identität beider kein Zweifel sein kann.

Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Hydrastin.

Um womöglich noch stickstoffhaltige Spaltungsproducte der Base zu erhalten, wurde nun zunächst mit verdünnter Salpetersäure oxydirt. Zu diesem Zweck wurden 10 g Hydrastin mit 50 ccm HNO_3 (spec. Gewicht 1.3) und 25 cbcm Wasser vorsichtig auf 50—60° erwärmt und so lange bei dieser Temperatur erhalten, bis eine Probe mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr gab. Man muss Sorge tragen eine irgend beträchtliche Kohlensäureentwicklung zu vermeiden. Nach längerem Stehen scheidet sich aus der erkalteten Lösung eine reichliche Menge von farblosen Krystallen ab, welche sich bei näherer Untersuchung als fast reine Opiansäure erwiesen. Beim Uebersättigen des Filtrat, mit sehr concentrirtem Kaliumhydrat entsteht eine weisse, voluminöses bald krystallinisch erstarrende Fällung. Die abgesaugte Substanz wird auf Thonplatten getrocknet und aus Benzol oder Essigäther umkrystallisirt. Man erhält so derbe schön ausgebildete Krystalle einer neuen Base, vom Schmelzpunkt 115°, welche in Alkohol, Aether und Chloroform äusserst leicht, in warmem Wasser schwerer löslich ist. Mit den meisten Säuren bildet sie in Wasser sehr leicht lösliche Salze; das Pikrat kann aus Alkohol krystallisirt erhalten werden. Durch Platinchlorid werden die Salze gefällt. Durch Kaliumpermanganat

wird die Base in schwach salzsaurer Lösung in der Kälte leicht oxydirt, wobei eine nach Essigsäure riechende Substanz entsteht. Die Analysen der freien Base gaben die folgenden Zahlen:

C	63.99	64.54 pCt.
H	6.73	6.38 »
N	6.92	—

In dem bei 100° getrockneten Platindoppelsalz wurden
27.88 pCt. Pt
gefunden.

Durch die vorstehend geschilderten Beobachtungen der Wirkung der verdünnten Salpetersäure auf das Hydrastin treten nun sehr bemerkenswerthe Analogien dieses Alkaloids mit einem der wichtigsten Opiumalkaloide, dem Narkotin, zu Tage. Die Spaltung dieser beiden Basen unter der Einwirkung der genannten Säure vollzieht sich unter genau denselben Bedingungen in ganz gleichem Verlauf. Beide liefern bei dieser Zersetzung auf der einen Seite Opiansäure, auf der andern Seite eine Base. Das basische Spaltungsproduct des Narcotins, das Cotarnin, ist zwar nicht identisch wohl aber der oben beschriebenen Verbindung so ausserordentlich ähnlich, dass wenn nicht die analytischen Resultate vorlägen man versucht wäre sie für Cotarnin zu halten. Die Substanz schmilzt im Capillarröhrchen bei etwa 115°, wird aber ebenso wie das Cotarnin flüssig, wenn man sie in offenem Gefäss längere Zeit auf 100° erhitzt. Beide werden unter denselben Bedingungen, durch Zink und Salzsäure in der Kälte leicht reducirt. Ueber die aus dem Hydrastin entstandene hydrirte ebenfalls schön krystallisirte Base können wir vorläufig nur mittheilen, dass sie dem Hydrocotarnin in ihren Eigenschaften sehr nahe steht. Sie liefert ein krystallisirtes Pikrat und Platindoppelsalz.

Die Verwandtschaft des Hydrastins mit dem Narcotin documentirt sich aber weiter in ihrem Verhalten gegen Kalihydrat. Trägt man pulverisirtes Hydrastin in starkes wässriges Kalihydrat ein und erhitzt man, nachdem das Wasser verdampft ist, vorsichtig weiter, so schmilzt das Hydrastin zu einer zähflüssigen Masse. Entfernt man diese mechanisch, so erstarrt sie beim Erkalten und löst sich dann leicht in Wasser. Neutralisirt man diese Lösung mit verdünnter Säure, so scheidet sich unverändertes Hydrastin wieder ab. Genau dasselbe Verhalten hat Wöhler[1]) beim Narcotin beobachtet.

Erwägt man ferner, dass auch das optische Verhalten des Hydrastins und Narcotins in Lösung ausgesprochene Analogien zeigt, insofern beide in Chloroformlösung links-, in saurer wässriger Lösung rechtsdrehend sind, so dürfte an einer nahen Verwandtschaft beider nicht mehr zu zweifeln sein.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 50, 25.

Neutrales Pflanzenproduct aus Hydrastis canadensis.

Wenn man die Rückstände, welche nach Abscheidung des Berberins und Hydrastins hinterbleiben, stark eindampft, mit Schwefelsäure ansäuert, filtrirt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt, so erhält man beim Verdunsten derbe, schwach gefärbte Krystalle. Späterhin hat es sich gezeigt, dass es vorteilhafter ist, wenn man den Wurzelextract, noch bevor Berberin und Hydrastin daraus entfernt worden sind, mit Aether ausschüttelt. Auch aus jenen harzigen Producten, welche sich bei der Darstellung des Hydrastins bilden, lässt sich die Substanz gewinnen, indem man das Harz mit stark verdünntem Alkohol kocht und die Lösung mit Aether ausschüttelt. Die so erhaltenen Krystalle schmelzen beim Erhitzen mit Wasser zu kleinen Oeltröpfchen, welche sich aber bald in dem Wasser auflösen; beim Erkalten desselben scheiden sich schwach gefärbte, feine Nadeln ab. Auch aus Alkohol erhält man schön ausgebildete Krystalle. Der Schmelzpunkt derselben liegt genau bei 100°; beim Abkühlen wird die geschmolzene Substanz bald wieder fest, bei stärkerem Erhitzen wird sie fast unzersetzt verflüchtigt.

Da ausser Berberin und Hydrastin in der Wurzel noch zwei andere Alkaloïde, Xanthopuccin und Canadin, vorkommen sollen, so vermutheten wir eine dieser Basen in Händen zu haben. Genaue Bestimmungen zeigten jedoch, dass die Substanz stickstofffrei sei:

0.2494 g Substanz gaben bei 25° und 753 B. 1.8 ccm.
0.5974 g Substanz gaben bei 20° und 755 B. 1.9 ccm.

Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung wurden folgende Zahlen gefunden:

C	62.11	62.63 pCt.
H	5.5	5.6 »

Die Verbindung zeigt neutralen Charakter. Sie löst sich allerdings in heisser, concentrirter Salzsäure auf, krystallisirt aber — wie auch aus Eisessig — unverändert aus. In Ammoniak und Kalilauge ist sie in der Kälte unlöslich. In warmer Kalilauge löst sie sich dagegen auf, wird aber bei Zusatz von Säuren unverändert wieder abgeschieden. Der Körper scheint daher eine lactonartige Verbindung zu sein.

Uebergiesst man die Substanz mit verdünnter Salpetersäure und tropft dann etwas concentrirte Säure hinzu, so löst sie sich auf. Wird die Lösung alsdann in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein Niederschlag aus, der durch Filtration getrennt wird. Durch Ausschütteln des Filtrats mit Aether lässt sich noch eine weitere Menge gewinnen. Einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügt, um den Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten. Er

schmilzt bei 158°. Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

C	50.76	50.95 pCt.
H	4.53	4.48 »
N	6.20	6.28 »

Wir hoffen bald eine vollständigere Mittheilung über diese Verbindungen liefern zu können, glauben aber mit der Veröffentlichung dieser Notizen nicht länger zögern zu sollen, da Prof. Schmidt kürzlich in der pharmaceutischen Section bei Gelegenheit der Naturforscherversammlung ähnlich fragmentarische Beobachtungen über diesen Gegenstand mitgetheilt hat, und wir das Recht nicht aufgeben wollten, eine Untersuchung weiter zu führen, welche hinsichtlich der Herbeischaffung von Material schon viel Zeit und Mühe gekostet hat.

---

585. E. Baumann: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Ketone mit Mercaptanen.

(Eingegangen am 26. October.)

Die Darstellung der Verbindungen, welche durch Zusammentritt von 2 Molekülen eines Mercaptans mit 1 Molekül eines Aldehyds oder Ketons unter Austritt von Wasser erfolgt, gelingt wie früher gezeigt wurde in den meisten Fällen leicht und glatt[1]), wenn man in das Gemenge des Mercaptans und des Aldehyds bez. Ketons trockenes Salzsäuregas einleitet. Dabei erwärmt sich meist die Mischung beträchtlich, wodurch die Reaction schnell zu Ende geführt wird. Die bei dieser Reaction in Betracht kommenden Körper verbinden sich aber nicht alle gleich leicht mit den Mercaptanen, sondern es ergeben sich hierbei folgende graduelle Unterschiede:

Am heftigsten ist die Reaction der Furfurols und der Mercaptane, bei welcher durch die starke Erwärmung noch eine weitere Zersetzung herbeigeführt wird.

Bei den Aldehyden und den Ketonen der Fettreihe ebenso bei den aromatischen Aldehyden verläuft die Einwirkung unter Erwärmung und ist in kurzer Zeit beendigt.

Bei gemischten Ketonen, welche einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten, ist es erforderlich, während des Einleitens der Salzsäure zu erwärmen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 258 und 883; XIX, 1787.

Das Benzophenon endlich vereinigt sich mit den Mercaptanen nur, wenn man stärker Wasser entziehende Mittel wie Chlorzink in der Wärme einwirken lässt, und zugleich Salzsäure einleitet.

Mit Benzil, Phtalsäureanhydrid, Anthrachinon gelang es auch unter den letztgenannten Umständen noch nicht, die entsprechenden Verbindungen mit Mercaptanen zu erzielen.

Ein abschliessendes Urtheil darüber, ob die in Rede stehende Reaction für Aldehyde und bestimmte Ketone ausschliesslich charakteristisch ist, und in wie weit sie mit der von V. Meyer entdeckten Hydroxylaminreaction dieser Körperklassen in Parallele gestellt werden kann, möchte ich einer späteren Mittheilung vorbehalten, bei welcher auch über die aus mehrwerthigen Mercaptanen (Aethylenmercaptan, Thioresorcin u. a.) dargestellten Verbindungen berichtet werden soll. Die letzteren nehmen einiges Interesse desshalb in Anspruch, weil sie nach ihrer Constitution geschlossene Ringe darstellen, welche gewisse Beziehungen zum Thiophen erkennen lassen.

Bei der Darstellung der bisher untersuchten Körper haben sich noch einige Erfahrungen ergeben, deren Beobachtung in bestimmten Fällen von grösster Wichtigkeit ist. Bei der Vereinigung von Aldehyden oder Ketonen mit einem Mercaptan steigt die Temperatur, wenn nicht sehr kleine Mengen von Substanz angewendet werden, nachdem die Reaction eingeleitet ist, auf über 100°, wodurch die Einwirkung schnell beendet wird. In den meisten Fällen ist diese Temperaturerhöhung ohne allen Einfluss auf das Product; in einigen aber ist es nothwendig dieselbe zu vermeiden, und darauf zu achten, dass sich das Reactionsgemisch nicht über 60—70° erwärme.

Ueber einen solchen Fall ist bei der Beschreibung des β-Dithiophenylbuttersäureesters berichtet worden[1]). Lässt man bei der Bereitung dieses Körpers aus Phenylmercaptan und Acetessigester die Erwärmung bis 100° oder höher sich steigern, so erhält man als Product ein Oel, welches zwar genau die Zusammensetzung des Dithiophenylbuttersäureesters zeigt, aber unter keinen Umständen erstarrt, während der bei niederer Temperatur (nicht über 60—70°) dargestellte Körper ein ganz ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt[2]). Ganz ähnlich verhält sich das Dithiophenyl-dimethyl-Methan $[(C_6H_5S)_2C(CH_3)_2$, Phenylmercaptol des Acetons. Dieser Körper wurde bei der frühreren Darstellung als ein schweres nicht unzersetzt siedendes Oel gewonnen, welches auch bei starker Abkühlung nicht erstarrte. Vermeidet man indessen bei der Einwirkung von Phenylmercaptan auf Aceton jede stärkere Erwärmung, so vollzieht sich die Reaction langsam, — es ist desshalb zweckmässig, nach dem Einleiten der Salzsäure über Nacht

[1]) R. Escales und E. Baumann. Diese Berichte XIX, 1790.

stehen zu lassen — und das Reactionsproduct stellt in diesem Falle einen festen Körper dar.

Dieser Körper ist das Dithiophenyl-dimethyl-Methan, das früher erhaltene Oel ist ein weiteres Umwandlungsprodukt desselben. Die krystallisirte Substanz ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, etwas weniger leicht in Petroläther löslich, in Wasser löst sie sich nicht; aus der Lösung in Petroläther krystallisirt sie in sehr grossen, meist vollkommen ausgebildeten, wasserklaren Krystallen, welche bei 56° schmelzen. Erhitzt man die geschmolzene Substanz auf wenig über 100°, so bleibt sie auch nach dem Erkalten vollkommen flüssig und stellt dann ein Gemenge mehrerer Körper dar. Um die Natur dieser Producte genauer festzustellen, wurden 15 g des krystallisirten Dithiophenyl-dimethyl-Methans 5 Stunden lang in geschlossenem Rohr auf 220° erhitzt. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Rohres ein bräunliches Oel.

Bei der Destillation entwich eine Spur von Schwefelwasserstoff und von Phenylmercaptan. Das Oel begann bei 190° zu sieden und konnte bis auf wenige Tropfen destillirt werden. Das Destillat wurde in 3 ziemlich gleichen Fractionen aufgefangen: I) beim Siedepunkt 190—210°, II) bei 210—220°, III) bei 220—275°.

Die Analysen aller 3 Fractionen ergeben aber fast genau dieselbe Zusammensetzung, welche die ursprüngliche Substanz besitzt. Aus der folgenden Zusammenstellung dieser Analysen ist nur eine geringe Abnahme des Wasserstoffes und eine kleine Steigerung des Schwefelgehaltes mit dem Steigen des Siedepunktes erkennbar:

	Gefunden				Berechnet
	Fract. I.	Fract. II.	Fract. III.		für $(C_6H_5S)_2C(CH_3)_2$
C	68.44	69.35	68.61	68.9	69.23 pCt.
H	6.37	6.25	5.65	5.4	6.15 »
S	—	24.14	25.70	25.5	24.62 »
		99.74	99.96	99.8	100.00 »

Die Analyse ergiebt somit keinen directen Aufschluss über die durch Erhitzen aus dem Dithiophenyl-Dimethyl-Methan gebildeten Producte. Dass aber in dem Oele ein Gemenge mehrer Körper vorliegt, zeigt ferner der Umstand, dass dasselbe mit Wasserdampf zu einem Theile flüchtig ist, während von der ursprünglichen Substanz bei der Destillation mit Wasserdampf so gut wie Nichts übergeht.

Bei der Darstellung der Mercaptanderivate von Ketonen ist es ferner wichtig, zu beachten, dass die letzteren allein bei der Einwirkung von wasserfreier Salzsäure Condensationsproducte liefern, welche ihrerseits wieder mit den Mercaptanen sich verbinden können; man erhält deshalb leicht Gemenge mehrerer Körper. Stellen die Pro-

ducte der ersten Reaction feste Körper dar, so kann man sie durch Krystallisation leicht reinigen. Anderenfalls ist es am besten die Einwirkung des Mercaptans auf das Keton bei niederer Temperatur allmählich, und bei Gegenwart von überschüssigem Mercaptan stattfinden zu lassen. Der Ueberschuss des Mercaptans kann nach beendeter Reaction durch Schütteln mit Natronlauge wieder entfernt werden.

Unter Beobachtung dieser Verhältnisse gelang es neuerdings das Dithioaethyl-Dimethyl-Methan $(CH_3)_2 C (C_2 H_5 S)_2$ von constantem Siedepunkt zu gewinnen. Dasselbe stellt eine stark lichtbrechende in Wasser unlösliche leicht bewegliche Flüssigkeit dar, welche zwischen 190 und 191° vollkommen überdestillirt.[1])

Das Dithioaethyl-Dimethyl-Methan verbindet sich wie die Sulfide mit Jodmethyl direct und bei gewöhnlicher Temperatur zu einer krystallisirten Sulfinverbindung. Mit Brom giebt es keine Additionsverbindung; dieses wirkt vielmehr, wie bei allen hierher gehörenden Körpern, energisch substituirend ein.

---

586. E. Baumann: Ueber Disulfone.

(Eingegangen am 26. October.)

Disulfone hat R. Otto diejenigen Körper genannt, welche 2mal die einwerthige Gruppe — SO_2X, an Kohlenstoff gebunden, enthalten. Bei diesen Verbindungen hat man zu unterscheiden:

1) solche, in welchen die 2 Sulfonreste mit einem und demselben *Kohlenstoffatom vereinigt* sind,

2) solche, deren Sulfongruppen an zwei verschiedene Kohlenstoffatome geknüpft sind.

Bis jetzt sind nur Verbindungen der letzteren Art bekannt, welche von Otto und seinen Schülern auf verschiedenen Wegen erhalten worden sind.

Versuche, zu den Disulfonen der 1. Categorie zu gelangen, sind früher von Michael und Palmer[2]) mit negativem Erfolge unternommen worden. Die Darstellung dieser Körper gelingt leicht durch Oxydation der aus den Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren gebildeten Mercaptanderivate.

Als Oxydationsmittel hat sich bis jetzt nur eine wässerige Lösung von Permanganat bewährt. Die Oxydation vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur, meist unter schwacher Erwärmung, wenn man die

---

[1]) Vergl. E. Baumann. Diese Berichte XVIII, 883.

[2]) Amer. chem. Journ. 1884, 253.

zu oxydirende Substanz mit 5procentiger Permanganatlösung schüttelt und tropfenweise verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure zusetzt oder Kohlensäure einleitet. Die bleibende Rothfärbung zeigt das Ende der Reaction an.

Der Verlauf der Oxydation und die Ausbeute an Disulfon ist aber in einzelnen Fällen sehr verschieden.

Die Oxydation geht um so langsamer von statten, je geringer die Löslichkeit des Sulfids und des daraus gebildeten Disulfons ist. Sehr wenig löslich sind z. B. die vom Phenylmercaptan abgeleiteten Körper; ihre Oxydation gelingt daher nur schwierig; dagegen lassen sich die aus dem Aethylmercaptan dargestellten Derivate im Allgemeinen sehr leicht oxydiren, denn die dabei gebildeten Disulfone sind löslich und können in der Regel aus Wasser umkrystallisirt werden.

Die Ausbeute an Disulfon scheint wesentlich abhängig zu sein von der Anzahl der Kohlenstoffatome in den Seitenketten, so zwar dass man die relativ beste Ausbeute erhält bei der Oxydation der Mercaptanderivate des gewöhnlichen Acetons, während die vom Propylmethylketon abgeleiteten Sulfide eine erheblich geringere Menge von dem entsprechenden Disulfon liefern. Diese Erfahrung wurde bestätigt gefunden bei der Oxydation des aus Acetessigester und Aethylmercaptan gewonnenen Sulfids, und bei der entsprechenden Verbindung der Lävulinsäure.

Die aus den Aldehyden und Ketonen dargestellten Disulfone gehören zu den beständigsten organischen Verbindungen. Sie sind gegen Säuren, Alkalien und gegen Wasserstoff in statu nascendi beständig und zeigen dadurch sehr bemerkenswerthe Unterschiede von den von Otto und Damköhler dargestellten Disulfonen[1]). Aus diesen wird beim Kochen mit Alkalien leicht ein Sulfonrest in Form von Sulfinsäure abgespalten. Durch Natriumamalgam werden ferner die Disulfone Otto's in Sulfinsäure beziehungsweise Mercaptan und Alkohol zerlegt.

Bei den im Folgenden zu beschreibenden Disulfonen lassen sich im Allgemeinen 3 verschiedene Arten von Körpern unterscheiden, deren Constitution durch die nachstehenden Formeln genauer bezeichnet wird:

1) $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} SO_2R' \\ SO_2R' \end{matrix}$ 2) $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} SO_2R' \\ SO_2R' \end{matrix}$ 3) $\begin{matrix} H \\ R \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} SO_2R' \\ SO_2R' \end{matrix}$

R und R' bedeuten einwerthige organische Reste. Die Verbindungen nach der ersten Formel sind die beständigsten unter den Disulfonen; sie sind der Substitution schwer oder gar nicht zugänglich. Die Disulfone, welche der 2. Formel entsprechen, lassen die beiden Wasserstoffatome des Methanrestes sehr leicht durch Halogenatome sub-

[1]) Journ. pr. Ch. XXX, 171 u. 321.

stituiren; in den so gebildeten Verbindungen ist das Halogen sehr leicht beweglich, so zwar dass es schon bei Erwärmen mit verdünnter wässeriger Natronlauge vollständig abgespalten wird.

Auch in den Disulfonen von der 3. Formel ist das Wasserstoffatom des Methanrestes durch Brom leicht substituirbar; aus der Bromverbindung wird auch hier schon durch wässerige Natronlauge des Brom wieder abgespalten.[1])

Disulfone, welche eine Carboxylgruppe neben den beiden Sulfonresten an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, scheinen im freien Zustande nicht existiren zu können. Bei der Oxydation der Mercaptanderivate der Brenztraubensäure findet stets Abspaltung von Kohlensäure statt, indem ein Disulfon des Aethylidens entsteht.

1. Sulfone, $(RSO_2)_2 = C = R'_2$,

Diäthylsulfon-Dimethyl-Methan, $(C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)_2$.

Dithioäthyl-Dimethyl-Methan wird mit 5procentiger Lösung von Permanganat geschüttelt, indem man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Essigsäure oder Schwefelsäure hinzufügt. Man fährt mit dem Zusatz der Permanganatlösung fort, bis diese nicht mehr entfärbt wird. Ist dieser Punkt erreicht, so schwimmen an der Oberfläche zahlreiche Krystalle des Oxydationsproductes; man erwärmt nun die Masse auf dem Wasserbade und filtrirt heiss. Nach dem Verdunsten der Lösung auf die Hälfte ihres Volums krystallisirt in der Kälte der grösste Theil des gebildeten Disulfons aus, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol gereinigt wird. Das so gewonnene Diäthylsulfon stellt farblose dicke Prismen dar, welche in Wasser oder Alkohol in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht löslich sind; in Aether, Benzol und Chloroform lösen sie sich ziemlich leicht auf. Das Disulfon schmilzt bei 130—131°. Es siedet bei etwa 300° unter geringer Verkohlung und Entwicklung eines stechenden Geruches. Das Destillat ist gelblich, es erstarrt krystallinisch und liefert nach einmaligem Umkrystallisiren wieder reines Disulfon.

Analyse:

	Berechnet für $(C_2H_5SO_2)_2C(CH_3)_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C_7	84	36.84	37.04	37.10	—	pCt.
H_{16}	16	7.02	7.00	7.04	—	»
S_2	64	28.07	—	—	28.34	»
O_4	64	28.07	—	—	—	»
	228	100.00.				

[1]) Die hier genannten Bromverbindungen der Disulfone können, wie es scheint, zur Darstellung zahlreicher Körper benutzt werden. Es sind u. A. Versuche mit denselben begonnen, welche die Gewinnung von Trisulfonen $R\text{-}C(SO_2R')3$ und Tetrasulfon $C(SO_2R')4$ bezwecken.

Das Disulfon löst sich sehr leicht in concentrirter Schwefelsäure auf, beim Erwärmen tritt allmählich Zersetzung unter Entwicklung von schwefliger Säure ein. Durch Wasser wird das Disulfon aus dieser Lösung wieder gefällt. In concentrirter Salpetersäure löst es sich schon in der Kälte leicht auf; diese Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt; auch hier wird durch Wasserzusatz der unveränderte Körper wieder abgeschieden. Brom löst das Disulfon auf, ohne darauf einzuwirken; verdunstet man das Brom auf dem Wasserbade, so bleibt ein krystallinischer Rückstand, der beim Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol wieder reines Disulfon liefert. Aetzalkalien wirken auch bei längerem Kochen nicht ein. Ebenso wurde vergebens versucht, aus dem Disulfon durch Natriumamalgam oder durch Zinn und Salzsäure ein Reductionsproduct zu gewinnen.

Bei der grossen Widerstandsfähigkeit des Disulfons gegen concentrirte Salpetersäure durfte man erwarten, dass diese auch zur Oxydation des Dithioäthyl-Dimethyl-Methans zum Disulfon geeignet sei. Allein dieses ist nicht der Fall. Die Salpetersäure wirkt explosionsartig auf das Sulfid ein und bei der eintretenden Oxydation wird, auch wenn man verdünnte Salpetersäure in der Wärme einwirken lässt, kein Disulfon gebildet, sondern die Oxydation geht in diesem Falle immer direct weiter. Bei der Oxydation des Sulfides mit Permanganat entstehen nur geringe Mengen von Schwefelsäure, wahrscheinlich wird auch Aethylsulfosäure gebildet, die aber nicht direct nachgewiesen wurde. Die Ausbeute an dem Disulfon ist eine relativ sehr günstige. Bei einem Versuche lieferten 6.5 g des Sulfids 4.8 g reines Disulfon, während in den Mutterlaugen etwa $^1/_2$ g des Disulfons zurückblieb.

Diäthylsulfon-Propyl-Methyl-Methan,

$$(C_2H_5SO_2)_2C<\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}.$$

Dieses Disulfon erhält man bei der Oxydation des entsprechenden Mercaptanderivates des Propyl-Methylketons, aber in viel geringerer Ausbeute als das zuerst beschriebene Disulfon. Es ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt es in langen Nadeln und Blättchen, welche bei 86° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $(C_2H_5SO_2)_2C<\begin{matrix}C_3H_7\\CH_3\end{matrix}$			Gefunden
C_9	108	42.19	42.76 pCt.
H_{20}	20	7.81	7.85 »
S_2	64	25.00	— »
O_4	64	25.00	— »
	256	100.00.	

In seinem Verhalten gegen Reagentien ist es ähnlich dem früher beschriebenen Disulfon.

Die Oxydation des Dithiophenyl-Dimethyl-Methans, $(C_6H_5S)_2C(CH_3)_2$, verläuft wegen der geringen Löslichkeit des daraus gebildeten Disulfons langsam und ergab ein Gemenge des Disulfons mit einem Zwischenproduct. Mit viel kochendem Wasser wird diesem Gemenge das Disulfon $(C_6H_5SO_2)_2C(CH_3)_2$ entzogen. Es bildet kleine Krystalle, welche bei 97° schmelzen, in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol, Aether oder Chloroform leicht löslich sind.

β-Diäthylsulfon-Buttersäureester,

$$(C_2H_5SO_2)_2C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}.CO_2C_2H_5.$$

Aus Acetessigester und Aethylmercaptan erhält man in der früher angegebenen Weise den β-Dithioäthyl-Buttersäureester. Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht das zugehörige Disulfon, allerdings nur in wenigen Procenten von der theoretischen Ausbeute. Die grosse Krystallisationsfähigkeit dieses Körpers ermöglicht aber auch hier die Isolirung des Disulfons. Dieses ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; es krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in mehr als zolllangen dünnen Nadeln, welche in Alkohol und Aether viel leichter als in Wasser sich lösen; sie schmelzen bei 63°.

Analyse:

	Berechnet für $(C_2H_5SO_2)_2C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_{10}	120	40.0	39.28	—	pCt.
H_{20}	20	6.66	6.72	—	»
S_2	64	21.33	—	20.80	»
O_6	96	32.00	—	—	»
	300	99.99.			

In Alkalien löst sich dieser Disulfonester leicht auf; beim Kochen mit Alkali zerfällt er in Alkohol und eine in Wasser, Aether und Alkohol sehr leicht lösliche Säure, welche nicht krystallisirt erhalten wurde.

Das Disulfon aus dem früher beschriebenen β-Dithiophenylbuttersäureester [1]) darzustellen, gelang nicht; es scheint, dass die Oxydation hierbei früher den Rest des Acetessigesters ergreift, bevor die Thiophenylreste in die Sulfongruppen verwandelt werden.

2. Disulfone, $H_2C(SO_2R)_2$.

Diäthylsulfon-Methan, $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$.

Dem ersten Disulfon von obiger Constitution begegnete ich bei Versuchen, welche einen anderen Zweck verfolgten, nämlich die Dar-

[1]) Diese Berichte XIX, 1790.

stellung von Trisulfonen $HC(SO_2R)_3$. Nach den bisher gewonnenen Erfahrungen bei der Oxydation verschiedener Sulfide erschien es mir ausserordentlich wahrscheinlich, dass auch die von Gabriel [1]) entdeckten Orthothioameisenester bei der Oxydation entsprechende Sulfone liefern würden. Gabriel hatte zwar selbst beim Orthothioameisensäurephenyläther einen dahin zielenden Versuch angestellt, wobei nur die Bildung von Phenyldisulfid constatirt wurde. Da ich schon Erfahrungen darüber gewonnen hatte, dass die Thiophenylderivate weniger glatt sich oxydiren lassen als die entsprechenden Aethylverbindungen, bereitete ich nach der Vorschrift von Gabriel aus Chloroform und wässeriger Lösung von Kaliumäthylmercaptid den Orthothioameisensäureäthylester. [2]) Dieser, ein hellgelb gefärbtes Oel, wurde mit Permanganat unter Schwefelsäurezusatz oxydirt; es zeigte sich, dass das hierbei gebildete, in Wasser leicht lösliche Sulfon der Lösung durch (6—8 mal) wiederholtes Schütteln mit grösseren Mengen Aether entzogen werden konnte. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben ca. 5 g eines farblosen Oeles [3]), das zu einer langfaserig krystallinischen Masse erstarrte. Diese Substanz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der eingedampften, wässerigen Lösung in glänzenden Blättchen, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 104° zeigten.

Die Analyse ergab für Diäthylsulfon-Methan scharf stimmende Zahlen, obschon die Zusammensetzungsunterschiede von diesem Körper und dem eigentlich erwarteten Triäthylsulfon-Methan sehr geringe sind.

Analysen:

	Berechnet für $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$		$CH(SO_2C_2H_5)_3$		Gefunden I.	II.	III.	IV.
C_5	60	30.0	C_7 84	28.76	29.96	30.01	29.54	— pCt.
H_{12}	12	6.0	H_{16} 16	5.48	5.59	5.8	6.09	— »
S_2	64	32.0	S_3 96	32.88	—	—	—	31.87 »
O_4	64	32.0	O_6 96	32.88	—	—	—	— »
	200	100.0	292	100.00.				

Das Diäthylsulfon-Methan ist in Aether schwer, leicht in Alkohol und in Benzol löslich; beim Erhitzen im Röhrchen verflüchtigt es sich unzersetzt.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft dieses Disulfons besteht in seinem Verhalten gegen Brom. Bringt man etwas Bromwasser zur wässerigen Lösung des Disulfons, so trübt sich die Flüssigkeit bald,

[1]) Diese Berichte X, 185.

[2]) Der Ester wurde vor der Oxydation nicht destillirt, sondern nur im Wasserbade vom überschüssigem Chloroform befreit.

[3]) Aus 12 g Mercaptan.

und indem die Farbe des Broms verschwindet, wird eine Menge kleiner glänzender Kryställchen einer Bromverbindung gefällt, welche in kaltem Wasser fast unlöslich ist; aus der Lösung in siedendem Wasser krystallisirt dieser Körper in prächtigen glänzenden Nadeln, welche bei 131° schmelzen und bei weiterem Erhitzen unter geringer Zersetzung sich verflüchtigen. In verdünnter Natronlauge löst sich die Verbindung leicht auf, aber schon in der Kälte, schnell beim Erhitzen wird das Brom abgespalten, wobei ein neuer noch nicht weiter untersuchter Körper gebildet wird.

Die Analyse der Bromverbindung ergab scharf stimmende Werthe für die Formel Diäthylsulfon-Dibrom-Methan $(C_2H_5SO_2)_2CBr_2$.

Analyse:

	Berechnet für $C_5H_{10}Br_2S_2O_4$		I.	II.	III.	
C_5	60	16.76	16.75	—	—	pCt.
H_{10}	10	2.79	2.77	—	—	»
Br_2	160	44.69	—	44.89[1])	44.32[2])	»
S_2	64	17.88	—	18.07	—	»
O_4	64	17.88	—	—	—	»
	358	100.00.				

Die Art der Abscheidung der Bromverbindung, ihre Unlöslichkeit in kaltem Wasser, ihre charakteristische Krystallform, ihr Schmelzpunkt lassen sehr kleine Mengen dieser Substanz scharf erkennen. Ferner kann durch ihre Darstellung am besten das Disulfon auf Beimengungen anderer verwandter Körper geprüft werden: die letzteren bleiben dabei vollkommen in der Lösung.

Bei der Oxydation des vermeintlichen Orthothioameisensäureäthylesters wurde keine nachweisbare Menge von Aethylsulfonsäure gebildet; es konnte also das obige Disulfon nicht dadurch gebildet worden sein, dass einer der 3 Mercaptanreste bei der Oxydation abgespalten wird.

Das Aethyldisulfon des Methans ist auch nicht das einzige Product der Oxydation, sondern es bildet sich offenbar mindestens noch ein zweites Sulfon ausserdem, welches aber noch nicht rein dargestellt werden konnte.

Das Disulfon kann daher nur durch Oxydation von dem dem Formaldehyd entsprechenden Sulfid: $CH_2(SC_2H_5)_2$ gebildet worden

---

[1]) Nach Carius Methode.

[2]) Das Brom wurde durch $^1/_4$ stündiges Kochen mit verdünnter Natronlauge abgespalten.

sein, welches im vorliegenden Falle das Hauptproduct der Einwirkung von Chloroform auf die alkalische Lösung des Aethylmercaptans darstellte. Mehrfach wiederholte Versuche überzeugten mich, dass diese Reaction zu einem grossen, wahrscheinlich zum grösseren Theile in folgender Weise verläuft:

1) $CHCl_3 + 2C_2H_5SK + H_2O = CH_2Cl_2 + KCl + KOH + (C_2H_5)_2S_2$.

2) $CH_2Cl_2 + 2C_2H_5SK = 2KCl + CH_2(SC_2H_5)_2$.

Die Bildung des Disulfids bei der ersten Reaction lässt sich durch die bekannten Eigenschaften dieses Körpers, insbesondere seine Rückbildung zu Mercaptan leicht nachweisen. Gabriel hat das Vorhandensein des Körpers $CH_2(SC_2H_5)_2$ in dem von ihm beschriebenen Orthothioameisenester nicht constatiren können, weil die Analyse für letzteren gut stimmende Werthe lieferte; die Differenzen in der Zusammensetzung der beiden in Frage stehenden Körper sind zwar gering, allein Gabriel's Zahlen lassen keine andere Deutung als die auf den Thioameisenäther zu:

	Berechnet für $CH_2(SC_2H_5)_2$		Berechnet für $CH(SC_2H_5)_3$		Gabriel's Werthe: I.	II.	III.	
C_5	60	44.12	C_7	84	42.86	43.14	—	— pCt.
H_{12}	12	8.12	H_{16}	16	8.16	8.16	—	— »
S_2	64	47.06	S_3	96	48.98	—	48.53	48.45 »
	136	100.00		196	100.00			

Es bleibt daher für die Erklärung des Widerspruchs nur möglich, dass die Dauer des Erhitzens oder ein anderer Umstand auf den Verlauf der Reaction von erheblichem Einflusse ist.

Bei der Einwirkung von Phenylmercaptan auf Chloroform und Kalilauge habe auch ich eine glatte Umsetzung erzielt. Hier findet keine Reduction des Chloroforms statt, weil die Körper viel leichter auf einander einwirken als es bei Anwendung von Aethyl- oder Methylmercaptan der Fall ist.

Kocht man Chlorkohlenstoff (CCl_4) mit Aethylmercaptan und starker Kalilauge, so findet die Einwirkung noch langsamer als beim Chloroform statt. Das Reactionsproduct ist auch hier ein gelbes Oel, welches keinen constanten Siedepunkt besitzt, und bei der Oxydation mehrere Sulfone liefert, unter welchen, allerdings in kleinen Mengen, das Aethyldisulfonmethan durch die früher beschriebene Bromverbindung vollkommen sicher nachgewiesen wurde.

Dass übrigens bei der Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Mercaptane bei Gegenwart von Alkali keine glatte Umsetzung erfolgt, hat auch Gabriel beobachtet.

Aus dem früher Mitgetheilten erhellt, dass man zur Darstellung grösserer Mengen des hier geschilderten Disulfons zweckmässiger vom Methylenchlorid oder -jodid ausgehen wird.

Einige Repräsentanten der dritten hierher gehörigen Art von Disulfonen werden in der folgenden Abhandlung beschrieben.

587. R. Escales und E. Baumann: Ueber einige Disulfone.

(Eingegangen am 26. October.)

3. Disulfone, $\frac{H}{R}>C(SO_2R)_2$ [1]).

Diese Disulfone erhält man durch Oxydation entweder der aus den Aldehyden und Mercaptanen gebildeten Körper, oder der Mercaptanderivate der Brenztraubensäure und anderer α-Ketonsäuren.

Aethylidendiäthylsulfon, $(CH_3)CH(SO_2C_2H_5)_2$.

Dieses Disulfon wurde zuerst aus der α-Dithioäthylpropionsäure (aus Brenztraubensäure und Aethylmercaptan) gewonnen. Letztere, ein in Wasser wenig lösliches Oel, wird in der früher beschriebenen Weise, aber ohne Zusatz einer Säure, mit Permanganatlösung geschüttelt, bis letztere nicht mehr entfärbt wurde. Das gebildete Disulfon ist in Wasser leicht löslich und wird der Lösung durch Aether völlig entzogen.

Man schüttelt das Oxydationsgemisch mit Aether aus und löst das nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende gelbe Oel in wenig heissem Wasser. Beim Erkalten krystallisirt das Aethylidendiäthylsulfon in langgestreckten, farblosen Tafeln und Blättchen, welche ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol und in Aether löslich sind. Das Disulfon schmilzt bei 60° und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur unzersetzt. Es ist gegen Säuren und Alkalien beständig wie die übrigen Disulfone. — Analyse:

		Berechnet für $(CH_3)CH(C_2H_6SO_2)_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C_6	72	33.64	33.52	33.40	—	pCt.
H_{14}	14	6.54	6.55	6.60	—	»
S_2	64	29.91	—	—	30.20	»
O_4	64	29.91	—	—	—	»
	214	100.00				

[1]) Vergl. die vorstehende Abhandlung.

Lässt man die concentrirte wässrige Lösung des Disulfons mit Bromwasser einige Zeit stehen, so bildet sich eine schwerer lösliche Bromverbindung, welche durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Prismen rein gewonnen wird. Sie stellt das Monobromid des Aethylidendisulfons dar: $(CH_3)CBr(C_2H_5SO_2)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Br	27.30	27.40 pCt.

Das Bromid schmilzt bei 115°. Das Brom wird schon durch Kochen mit Natronlauge leicht abgespalten. Einige durch Ersetzung des Broms durch einwerthige Reste gebildete Verbindungen sollen später beschrieben werden. Das Aethylidendiäthylsulfon erhält man leicht auch bei der Oxydation des Aethylidendithioäthyls (Aethylmercaptal des Aldehyds), $CH_3CH(SC_2H_5)_2$.

Aethylidendiphenylsulfon, $CH_3CH(SO_2C_6H_5)_2$.

Die Gewinnung dieses Körpers, welcher durch Oxydation des Aethylidendithiophenyls (Phenylmercaptal des Aldehyds, $CH_3.CH(SC_6H_5)_2$) oder leichter aus der Phenylmercaptolbrenztraubensäure ($CH_3C(SC_6H_5)_2COOH$) dargestellt werden kann, ist umständlicher als die Bereitung der früher beschriebenen Disulfone, jedenfalls aber nur deshalb, weil das Oxydationsproduct in Wasser so gut wie unlöslich ist, und weil ferner Zwischenproducte der Oxydation, welche ein in Wasser ganz unlösliches Oel darstellen, die Beendigung der Reaction verhindern können.

Diese Schwierigkeiten fallen fort, wenn man die Oxydation bei grosser Verdünnung und unter beständigem Einleiten eines langsamen Stromes von Kohlensäure ausführt; ihre Beendigung beansprucht allerdings immer mehrere Tage.

4 g der Dithiophenylpropionsäure[1]) werden in der berechneten Menge Kalilauge gelöst, mit 1 L Wasser verdünnt und allmählich mit 600 ccm 1 procentiger Permanganatlösung versetzt. Durch die Flüssigkeit ging beständig ein schwacher Strom Kohlensäure, wodurch einerseits die Bewegung in der Flüssigkeit constant erhalten, andererseits die Oxydation selbst wesentlich gefördert wurde. Nach Beendigung der Oxydation schwimmen in der Flüssigkeit eine Menge glänzender Krystallflitter, welche durch Extrahiren des abfiltrirten Braunsteins mit Alkohol von letzterem getrennt werden. Beim Verdunsten der Alkohollösung oder nach Zusatz von einigen Tropfen Wasser zu derselben krystallisirt das Diphenylsulfon des Aethylidens in stark glänzenden flachen Nadeln oder dünnen Lamellen. Die Krystalle müssen durch wiederholtes Umkrystallisiren von einer anhaftenden niedriger schmelzenden Bei-

[1]) Diese Berichte XIX, 1787.

mengung befreit werden. Das Disulfon schmilzt bei 101—102° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen.

Die Ausbeute betrug aus 4 g Säure, 2.5 g des reinen Disulfons. Letzteres ist in Wasser, in Säuren und in Alkalien völlig unlöslich. Alkohol und Aether lösen die Substanz schwer, leichter Benzol oder Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure löst das Disulfon auch beim Erwärmen ohne Farbenänderung auf.

Aus dem Aethyliden-Dithiophenyl erhält man dasselbe Disulfon, wenn man wie bei der oben geschilderten Oxydation verfährt; doch dauert die Oxydation hierbei 6—8 Tage und die Ausbeute an dem Disulfon ist geringer, als wenn man von dem Brenztraubensäurederivat ausgeht. Der Grund dieser Erscheinung ist nur in den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Substanzen zu suchen; das Aldehydderivat ist ganz unlöslich, während der aus der Brenztraubensäure gebildete Körper in der löslichen Form eines Salzes der Oxydation zugeführt werden kann.

Versucht man die Oxydation durch Anwendung concentrirter Lösungen von Permanganat und Zusatz von Schwefelsäure zu beschleunigen, so wird die Ausbeute an dem Disulfon sehr gering. Das Hauptprodukt der Oxydation ist in diesem Falle ein gelbes, in Aether und Alkohol lösliches, in Wasser unlösliches Oel, welches, wie die Mercaptanderivate der aromatischen Reihe mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen blaue bis violette Färbung giebt.

Bei Versuchen mit Chromsäure oder mit Salpetersäure zu oxydiren wurde kein Disulfon erhalten.

Die Analyse des Oxydationsproductes ergab Folgendes:

Ber. für $CH_3CH(SO_2C_6H_5)_2$			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{14}	168	54.19	54.34	54.55	—	—
H_{14}	14	4.52	4.59	4.74	—	—
S_2	64	20.64	—	—	20.87	20.48
O_4	64	20.64	—	—	—	—
	310	99.99				

Das Aethylidendiphenylsulfon (Schmp. 101—102°) ist isomer mit dem Aethylendiphenylsulfon Schmp. 180—181°. Letzteres ist zuerst von Blomstrand und Ewerloeff [1]) aus dem Thiophenylaethylenäther dargestellt, von Otto [2]) aus Aethylenbromid und benzolsulfinsaurem Natrium bereitet worden. Otto hat dieses Disulfon in neuerer Zeit eingehend untersucht und im Verein mit Damköhler eine grosse Zahl von interessanten Körpern aus demselben dargestellt [3]).

---

[1]) Diese Berichte IV, 716.
[2]) Diese Berichte XIII, 1230.
[3]) Otto und Damköhler, Journal für Pharm. Chem. XXX, 171 u. 321.

Es lag nahe, die Eigenschaften der beiden isomeren Körper mit einander zu vergleichen. Wir stellten uns zu diesem Zweck eine Quantität des Aethylendisulfons nach Otto's Vorschrift dar.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Aethylendisulfons besteht in seinem Verhalten gegen Alkalien.

Wässerige Kalilauge zersetzt es beim Kochen, wie Otto gezeigt hat, in benzolsulfinsaures Kalium und Phenylsulfonaethylalkohol:

$$C_2H_5SO_2 . CH_2 . CH_2 . SO_2C_6H_5 + KOH = C_6H_5SO_2K + C_6H_5SO_2CH_2 . CH_2OH.$$

Eine Abspaltung der zweiten Sulfongruppe ist nicht zu erzielen.

Man konnte von vornherein erwarten, dass die beiden an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenen Sulfonreste leichter angegriffen werden, als bei dem symmetrischen Aethylenderivat.

Allein dieses ist nicht der Fall: das Aethylidendisulfon wird beim Kochen mit verdünnter oder concentrirter, wässeriger oder alkoholischer Kalilauge gar nicht verändert. Sogar Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 130—140° liess das Disulfon unzersetzt. In keinem Falle werden auch nur Spuren von Benzolsulfinsäure abgespalten. Sehr geringe Mengen dieser Substanz kann man durch die von Escales [1]) beschriebenen Phenylhydrazinreaction leicht nachweisen; dieselben wären in unserem Falle nicht übersehen worden.

[1]) Escales. Diese Berichte XVIII, 893.

Freiburg i/Br., im October 1886.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 14, S. 2584, Z. 7 v. u. lies: »γ-Alkylderivate« statt β- und γ-Alkylderivate«.

» » » 14, » 2670, » 6 v. o. lies: »käuflich« statt »künstlich«.

» » » 14, » 2674, » 16 v. o. u. S. 2675 Z. 7 v. o. ist »berechnet« und »gefunden« zu vertauschen.

Nächste Sitzung: Montag, 8. November 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 8. November 1886.

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

Der Vorsitzende erinnert daran, dass das Dahinscheiden des berühmten russischen Fachgenossen und Ehrenmitgliedes der Gesellschaft

HRN. PROF. A. BUTLEROW

in St. Petersburg bereits in der chemischen Section der diesjährigen Naturforscher-Versammlung bekannt gegeben sei und theilt mit, dass Hr. N. Menschutkin einen Nekrolog auf den Verstorbenen in Aussicht gestellt habe.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Bardy, Charles, Paris;
Bemrose, J., Montreal;
Schnapauff, E., Rostock;
Léonard-Leplay, G., Paris;
Zuurdeeg, Johann, Bonn a./Rh.;
Schmidt, Albrecht, Strassburg i./E.;
Steiner, Dr. Arnold, Basel;
Jewett, Geo F., Cambridge, Mass. U. S. A.;
Stevens, Arthur, Jacksonville, Ill. U. S. A.;
Smith, Frank, Hillsdale, Michigan U. S. A.;
Biach, Dr. Jacob, Brünn.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Brown, Camp. J., Liverpool, Univers.-College (durch A. W. Hofmann und Ferd. Tiemann);
Eschweiler, Wilhelm,
Schneemann, Felix,
Zedel, Wilhelm,
Ziegenbruch, Ludwig,
Kipping, Fred,
} Arcisstr. 1, München (durch F. Stolz und W. Muthmann);

Foerster, Fritz, Dorotheenstr. 70, Berlin (durch W. Will und Loeb);

Hoffmann, Ludwig, Masstr. 4a,
Strasser, Ludwig, Theresienstr. 84, } München (durch F. Stolz und W. Muthmann);

Nadjarianz, Andreas, Schlegelstr. 19, II,
Schniewind, Richard A., Burggrafenstr. 7, } Berlin (durch F. Rüdorff und G. von Knorre);

Seiler, Fréderic, Assist. a. chem. Labor. d. Academie Lausanne (durch H. Brunner und Ernst Chuard);

Jedlicka, Karl,
Giulini, Dr. Wilhelm, } Genf, Ecole de chimie (durch S. Levy und C. Graebe);

Jaekle, Alphons,
Loewy, Karl,
Werner, Alfred,
Wohlbrück, Fräulein Olga,
Weber, Julius Hugo, } Zürich, chem. Lab. a. Polytechnikum (durch A. Hantzsch und F. P. Treadwell);

Vesterberg, Albert, cand. phil. Upsala (durch A. G. Ekstrand und P. T. Cleve).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1926. Gallinek, Alfred. Ueber die Sulfurirung der Phenylhydrazine. Inaug.-Diss. Breslau 1866.

1927. Errera, Léo. Pourquoi les éléments de la matière vivante ont-ils des poids atomiques peu élevés.

1928. Davenport, Bennet F. Report of inspector of vinegar (1883, 1884) — 26th annual report of the milk inspector.

1929. Collischonn, Friedrich. Ueber die Halogenadditionsproducte der Propylchinolinhalogenüre und ein daraus gewonnenes Monobromchinolin. Inaug.-Diss. Freiburg i./B. 1886.

1930. Schotten, C. Das Phenol. (Sep.-Abdr. aus Fehling's Handwörterbuch.)

Der Vorsitzende: C. Scheibler.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

588. J. W. Brühl: Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln.

Nach einer Abhandlung in Liebig's Annalen, Bd. 236, S. 233, bearbeitet vom Verfasser.

(Eingegangen am 2. Nov.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

§ 1.

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung[1]) habe ich nachgewiesen, dass der Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper auf ihr Lichtbrechungsvermögen durch Einführung des vermeintlich dispersionsfreien Werthes A der Cauchy'schen Gleichung

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots .$$

an Stelle von n in die Refractionsconstante nicht beseitigt werden könne. Es sei daher wahrscheinlich, so sagte ich, dass die Theorie der Brechung und Dispersion, aus welcher jene Gleichung abgeleitet wurde, nicht richtig ist und dass sich der Brechungsindex für unendlich grosse Wellenlängen, also der von der Dispersion freie Werth A der Cauchy'schen Formel, aus den Beobachtungen nicht ableiten lasse.

Von denselben Grundprincipien ausgehend und nur gewisse Prämissen mehr oder minder modificirend haben sowohl Cauchy selbst als auch Andere andere Dispersionsgleichungen aufgestellt. Alle diese älteren Gleichungen führen zu derselben Schlussfolgerung: dass der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge stetig abnimmt, bis er einen Grenzwerth bei unendlich grosser erreicht. Seit der Entdeckung der anomalen Dispersion weiss man zwar, dass die genannte Schlussfolgerung in jener allgemeinen Fassung jedenfalls unrichtig ist. Denn die anomal dispergirenden Substanzen besitzen eben keine zur Abscissenaxe asymptotisch verlaufende Refractionscurve, sondern sie zeigen innerhalb des Spectrums ein oder mehrere Maxima. Wenngleich nun keiner der älteren Theorien eine allgemeine Giltigkeit mehr zugesprochen werden kann, indem sie alle die Erscheinung der anomalen Dispersion nicht zu erklären oder in Rechnung zu ziehen vermögen, so wäre es immerhin doch denkbar, dass diese Theorien und die aus ihnen entwickelten Dispersionsgleichungen mit der Beschränkung auf farblos durchsichtige Mittel anwendbar seien. Denn bei diesen ist, soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, die Dispersion stets eine normale, d. h. die Brechungsindices nehmen mit wachsender Wellenlänge stets ab.

[1]) Liebig's Annal., Bd. 235, S. 1 und diese Berichte XIX, S. 2746.

Von den in neuster Zeit begründeten, auch die anomale Dispersion umfassenden Theorien führt nur eine, nämlich die von Lommel, zu der Annahme, dass der Brechungsindex farblos durchsichtiger Mittel einem Grenzwerth zustrebe, welcher grösser als 1 ist und bei unendlicher Wellenlänge erreicht wird. Die übrigen Theorien ergeben einen solchen, jeder Substanz charakteristisch Grenzwerth entweder gar nicht oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen.

Aus der von Helmholtz im Jahre 1875 entwickelten Theorie folgt für farblos durchsichtige Medien die Dispersionsformel:

$$n^2 - 1 = Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2} - P\lambda^2 \qquad (I)$$

worin n und λ Brechungsindex und zugehörige Wellenlänge, Q, P und λ_m^2 drei Constanten, welche von der Natur des Mittels abhängig sind, bedeuten.

Diese Gleichung führt zu der merkwürdigen Folgerung, dass betreffs der Form der Refractionscurve drei Möglichkeiten vorliegen, je nach dem Verhältniss der Constanten Q und P. Ist

$$P > Q,$$

so muss offenbar der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge unaufhörlich abnehmen, bis schliesslich n^2 negativ, also n imaginär wird, d. h. überhaupt keine Brechung mehr, sondern totale Reflexion stattfindet. Wenn dagegen

$$P = Q \text{ oder } P < Q,$$

so wird sich der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge λ einem Minimalwerth nähern, welcher erreicht wird, wenn

$$\lambda = \sqrt{\lambda_m^2 \left(1 + \sqrt{\frac{Q}{Q - P}}\right)} \qquad (II)$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass wenn

$$P = Q, \ \lambda = \infty$$

wird, d. h. der Brechungsindex erreicht unter diesen Umständen sein Minimum bei unendlich grosser Wellenlänge. Ist dagegen

$$P < Q,$$

so ergiebt die Gleichung II, dass λ einen endlichen Werth haben muss. In einem solchen Fall würde also der Brechungsindex bei einer bestimmten Wellenlänge ein Minimum erreichen, mit weiter zunehmendem λ würde er aber wieder grösser werden und bis ins Unendliche wachsen.

Ein dispersionsfreier, nämlich ein constanter, bei unendlichen Wellenlängen zu erreichender Grenzwerth des Brechungsindex würde somit nur solchen Substanzen zukommen, bei denen sich $P = Q$ ergeben würde. In diesem Falle geht aber die dreigliedrige Dispersionsformel I über in eine zweigliedrige, indem

$$n^2 - 1 = Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2} - P\lambda^2 = Q\lambda^2 \left(\frac{\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} - 1\right) = Q \frac{\frac{\lambda_m^2}{\lambda^2}}{1 - \left(\frac{\lambda_m}{\lambda}\right)^2} \qquad (III)$$

wird, welche identisch ist mit der von Lommel aus seiner Dispersionstheorie für alle farblos durchsichtigen Mittel entwickelten Gleichung. Nach Lommel wäre also anzunehmen, dass bei allen Substanzen stets $P = Q$ ist, während es nach Helmholtz nur ein spezieller Fall unter den verschiedenen möglichen sein würde.

Das Minimum, welchem sich der Brechungsindex mit wachsender Wellenlänge annähert, wenn

$$P < Q \text{ oder } P = Q,$$

ergiebt sich durch Einsetzen des aus Gleichung II abzuleitenden Werthes von λ in die Formel I, und man findet so

$$n_{\text{Min.}} = \sqrt{1 + \lambda_m^2 Q \left(1 + \sqrt{\frac{Q-P}{Q}}\right)^2} \qquad \text{(IV)}$$

Ist $P = Q$, so wird offenbar

$$n_{\text{Min.}} = \sqrt{1 + \lambda_m^2 Q} \qquad \text{(V)}$$

und dieser Werth des Brechungsindex stellt dann den dispersionsfreien, d. i. den constanten, bei $\lambda = \infty$ zu erreichenden Grenzwerth dar, falls ein solcher überhaupt vorhanden sein kann, also $P = Q$ ist.

Eine andere allgemeine Theorie der Brechung und Dispersion ist neuerdings Ketteler aufgestellt. Für farblos durchsichtige Mittel gelangt er zu der Dispersionsformel:

$$n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 - B} + \frac{C}{\lambda^2 - D} + \ldots . \qquad \text{(VI)}$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich unmittelbar, dass für $\lambda\infty$ $n = 1$ wird. Einen von der Dispersion freien und den verschiedenen Substanzen charakteristischen Brechungsindex gäbe es also, dieser Theorie zufolge, gar nicht, denn der Grenzwerth von n für $\lambda\infty$ würde für alle brechenden Mittel derselbe, nämlich die Einheit sein.

Die Ketteler'sche theoretische Gleichung VI kann durch Reihenentwicklung auf die gleichfalls zulässige und bequemere empirische Form

$$n^2 = -\mathfrak{K}\lambda^2 + \mathfrak{A} + \frac{\mathfrak{B}}{\lambda^2} + \frac{\mathfrak{C}}{\lambda^4} \qquad \text{(VII)}$$

gebracht werden, über deren Ableitung meine Abhandlung in den Annalen, S. 254, das Nähere enthält.

Eine an der Hand der Erfahrung zu bewerkstelligende Prüfung und Vergleichung der verschiedenen für die farblos durchsichtigen Medien etwickelten Dispersionsgleichungen erschien nun für die Zwecke der Chemie wie auch der Physik geboten. Insbesondere musste endlich ein Mal festgestellt werden, ob sich die seit Cauchy's im Jahre 1836 erschienenem *Mémoir sur la dispersion de la lumière* allgemein angenommene und bis in die jüngste Zeit wiederholte An-

schauung, dass die Brechungsindices aller normal dispergirenden Substanzen mit wachsender Wellenlänge stetig einem bei $\lambda = \infty$ erreichbaren Grenzwerthe zustreben, durch die Beobachtung begründet werden kann und ob dieser Grenzwerth eventuell auch experimentell ableitbar ist. Denn bisher hatte man diese Hypothese stillschweigend acceptirt und Chemiker wie Physiker bedienten sich einer durch die Theorie dargebotenen, vermeintlich dispersionsfreien Constanten, welche anstatt des unmittelbar beobachteten Brechungssindex in den Ausdruck für das Refractionsvermögen eingeführt wurde — ohne die Richtigkeit dieser Theorie gebührend zu erproben. So hat man, und noch ganz vor Kurzem, [1]) vielfache Untersuchungen darüber angestellt, ob die Grösse $\frac{n^3-1}{d}$, $\frac{n-1}{d}$ oder $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ das richtigste Maass des Lichtbrechungsvermögens darstelle, indem man für n den Werth A der Cauchy'schen Dispersionsgleichung in jene Formeln einsetzte. Ebenso ist, unter Andern auch von mir selbst, versucht worden Beziehungen zwischen der für Cauchy's Constante A berechneten Molecularrefraction und der Körperbeschaffenheit aufzufinden, bis sich denn gerade hierbei gewichtige Zweifel betreffs der Zulässigkeit der Cauchy'schen Theorie aufdrängten und hierdurch der Anstoss zur Untersuchung der verschiedenen Dispersionsgleichungen gegeben wurde. Bei dieser Gelegenheit wurden auch diejenigen einer Prüfung unterzogen, welche keinen dispersionsfreien und charakteristischen Grenzwerth des Brechungsindex ergeben, um festzustellen, ob eine derselben und beziehungsweis welche das wahre Gesetz der Dispersion ausdrückt.

§ 2.

Schon vor einigen Jahren (1879) war Mouton bei Gelegenheit seiner Messungen der Wellenlängen und Brechungsindices im ultrarothen Theile des Spectrums zu dem Resultat gelangt, dass die einfache Cauchy'sche Formel mit 3 Constanten:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

zur Darstellung der Dispersion in diesem Gebiete der Strahlung völlig ungeeignet sei. Seine Beobachtungen beziehen sich auf ein schweres Flintglas, für welches die Constanten aus den beobachteten Brechungsindices für alle 7 Hauptstrahlen Fraunhofer's im sichtbaren Spectrum nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden. Nachstehend sind die im Ultraroth gemessenen Wellenlängen, die beobachteten und die nach Cauchy berechneten Indices, nebst der Differenz beider zusammengestellt.

---

[1]) Zum Beispiel 1881 Damien, Annal. d. l'école normale (2 sér.) t. 10 p. 233; Journ. d. physique t. 10 p. 394, 431.

Flintglas von Mouton.

	n		
λ	Beobachtet	Berechnet	Differenz
8.8	1.6040	1.6063	0.0023
10.8	1.5998	1.6028	30
14.5	1.5939	1.5998	59
17.7	1.5894	1.5986	92
21.4	1.5841	1.5978	137

Die Differenzen sind hier in der That so gross, dass die Unbrauchbarkeit der Cauchy'schen Gleichung zur Ermittelung der Brechungsindices ausserhalb des für die Constantenableitung benutzten Wellenlänge-Intervalls, also auch des etwaigen Grenzwerthes für unendlich grosse Wellen, $n_{\lambda\infty} = A$, zweifellos ist.

An seinen Beobachtungen für die beiden Strahlen im Quarz prüfte Mouton auch die ursprünglich gleichfalls von Cauchy aufgestellte, später von Briot [1]) wieder aufgenommene Dispersionsformel:

$$\frac{1}{n^2} = a + b\,\frac{n^2}{\lambda^2} + c\,\frac{n^4}{\lambda^4} + \ldots\ , \qquad \text{(VIII)}$$

in welcher der Grenzwerth für unendlich grosse Wellen:

$$n_{\lambda\infty} = \sqrt{\frac{1}{a}}\ .$$

Die Prüfung dieser Formel geschah, indem die Constanten der 3gliedrigen Reihe aus den von Mascart bestimmten Wellenlängen und Indices für die Linien C, G, O abgeleitet und mit Hülfe dieser Constanten die Indices für die ultrarothen Strahlen berechnet wurden. Der Vergleich der beobachteten und der berechneten Werthe ergab Folgendes:

Quarz, ordinäres Spectrum.

	n		
λ	Beobachtet	Berechnet	Differenz
8.8	1.5371	1.5378	0.0007
10.8	1.5338	1.5359	21
14.5	1.5289	1.5344	55
17.7	1.5247	1.5337	90
21.4	1.5191	1.5334	143

Quarz, extraordinäres Spectrum.

8.8	1.5460	1.5467	0.0007
10.8	1.5427	1.5450	23
14.5	1.5377	1.5434	57
17.8	1.5335	1.5427	92
21.4	1.5278	1.5423	145

[1]) Briot, Essais sur la théorie mathématique de la lumière, Paris 1864.

Die Unterschiede, welche hier zwischen Beobachtung und Rechnung auftreten, sind ebenso gross wie die vorher für die gewöhnliche, einfachere Cauchy'sche Gleichung gefundenen. Von einer Zulässigkeit der Cauchy-Briot'schen Dispersionsformel zur Extrapolation kann also ebenfalls gar keine Rede sein. Da man nun bei Ableitung des etwaigen Grenzwerthes des Brechungsquotienten für unendliche Wellenlängen die grösstmögliche Extrapolation begeht, so erweist sich also die Bestimmung jenes Werthes auch mittelst der letzteren Formel als unausführbar.

Ebenso wenig hat sich die von Christoffel aus Cauchy's Principien abgeleitete Gleichung:

$$n = \frac{n_o \sqrt{2}}{\sqrt{1 + \frac{\lambda_o}{\lambda}} + \sqrt{1 - \frac{\lambda_o}{\lambda}}} \qquad \text{(IX)}$$

welche als Grenzwerth des Brechungsindex für unendlich grosse Wellen

$$n_{\lambda\infty} = \frac{n}{\sqrt{2}}$$

liefert, bei der Prüfung bewährt.

Es ist damit erwiesen, dass man mittelst der aus Cauchy's Theorie entwickelten Dispersionsformeln und, wie dies bisher üblich war, aus den Beobachtungen im sichtbaren Theile des Spectrums den dispersionsfreien Refractionswerth nicht bestimmen kann.

Daraus ergiebt sich, dass durch Einsetzung des auf die genannte Weise abgeleiteten und vermeintlich dispersionsfreien Werthes von n in den Ausdruck der Molekularbrechung, der Einfluss der verschiedenen Dispersion der Körper — wie auch die Versuche unmittelbar lehrten — nicht beseitigt werden kann.

§ 3.

Gegen die bisherigen Prüfungen der Brauchbarkeit der Dispersionsformeln lässt sich indessen der Einwand erheben, dass deren grundsätzliche Nichtanwendbarkeit dadurch noch keineswegs bewiesen wird, insofern nämlich das **sichtbare** Spectrum zur genauen Ableitung der Constanten und somit auch des Grenzwerthes des Brechungsquotienten ein zu beschränktes Wellenlängen-Intervall darbiete. Es war daher zu untersuchen, ob bei Heranziehung eines grösseren Beobachtungsgebietes zur Constantenermittlung bessere Resultate erzielt werden.

Unter den angestellten Versuchen führe ich hier nur einen an, welcher sich auf eine Beobachtungsreihe Langley's für Flintglas bezieht, dessen Brechungsindices vom Anfang des ultravioletten Spectrums (Linie 0) bis weit in das Ultrarothe hinein gemessen wurden.

Bestimmt man die Constanten der Cauchy'schen oder irgend einer anderen Dispersionsformel innerhalb der Grenzen des sichtbaren Spectrums, so zeigt sich, dass alle diese Formeln zur Interpolation ungefähr gleich gut anwendbar sind, zur Ableitung der Brechungsquotienten ausserhalb des bei der Constantenermittlung benutzten Beobachtungsbezirks ist aber keine der Formeln brauchbar. Zur Prüfung, ob bei Anwendung eines bedeutend grösseren Strahlungsgebietes behufs der Constantenberechnung bessere Resultate erhalten werden, habe ich die gewöhnliche Cauchy'sche Gleichung benutzt. Das Ergebniss dieses Versuches findet man in der folgenden Tabelle.

Flintglas von Langley.

Constanten:

$A = 1.5504$; $B = 1.334171$; $C = -6.982411$;

berechnet aus:

$n =$	1.6070	1.5714	1.5544
$\lambda =$	3.968	7.601	18.10

Spectrallinie	Wellenlänge λ	n beobachtet	n berechnet
	28.0	1.5435	nach Cauchy unmöglich
	23.56	1.5478	
	20.90	1.5511	+ 23
	18.10	1.5544	. . . . .
	17.67	1.5549	—3
	16.58	1.5562	—10
	12.00	1.5625	—32
	10.10	1.5654	—26
A	7.601	1.5714	. . . . .
C	6.562	1.5757	+ 19
D_1	5.889	1.5798	+ 33
b_4	5.167	1.5862	+ 44
F	4.861	1.5899	+ 45
H_1	3.968	1.6070	. . . . .
O	3.44	1.6266	nach Cauchy unmöglich

Die Resultate dieser Tabelle sind sehr merkwürdig. Es zeigt sich nämlich zunächst, dass wenn bei Ableitung der Cauchy'schen Constanten ein grosses Wellenlängen-Intervall benutzt wird, die Formel sogar als Interpolations-Gleichung völlig unbrauchbar wird. Man findet, dass die interpolirten Indices von $\lambda = 17.67$ bis 4.861

mit den beobachteten in keinem Fall übereinstimmen und dass die Differenzen bis 45 Einheiten der vierten Decimale betragen, während die Versuchsfehler wohl kaum 5 Einheiten erreichen.

Betrachtet man aber die drei Constanten der Formel, welche sich bei Benutzung des Wellenlängenintervalls $\lambda = 18.10$ bis 3.97 ergeben haben, näher, so kommt man noch zu anderen, sehr sonderbaren Folgerungen.

Es wurde gefunden $A = 1.5504$. Dieser Werth soll nach Cauchy das Minimum des Brechungsindex darstellen, welches erst bei unendlicher Wellenlänge erreicht wird. Statt dessen lieferte aber die Beobachtung schon bei $\lambda = 23.56$ und 28.0 Werthe, welche bedeutend kleiner sind als jener vermeintlich kleinstmögliche. Die beobachteten Brechungsindices für die genannten beiden Wellenlängen erscheinen also nach Cauchy als unmöglich.

Ferner fand man die Constante C mit negativem Vorzeichen, nämlich $C = -6.982411$.

Nun ist es klar, dass wenn in der Gleichung:

$$n = A + \frac{B}{\lambda_2} + \frac{C}{\lambda_4}$$

C negativ ist, das Wachsthum des Brechungsindex n mit abnehmender Wellenlänge λ immer geringer werden muss, bis es endlich ganz aufhört. Bei einer gewissen Wellenlänge würde also der Index ein Maximum erreichen, um von da ab mit weiter abnehmendem λ selbst continuirlich abzunehmen — ein Resultat, welches allen Erfahrungen widerspricht.

Dieses Maximum würde eintreten für

$$\lambda = \sqrt{-\frac{2C}{B}},$$

wie eine Differentiation von n nach λ ergiebt.

Für das vorliegende Beispiel würde das Maximum bei der Wellenlänge $\lambda = 3.23$ statt haben, für welches mit den obigen Constanten $n = 1.6141$ gefunden wird.

Nun wurde aber, wie aus der Tabelle ersichtlich, für die Spectrallinie 0 ($\lambda = 3.44$) der Brechungsindex 1.6266 beobachtet, also ein bedeutend grösserer und somit wieder ein nach Cauchy's Formel unmöglicher Wert.

Durch das Vorstehende ist es erwiesen, dass die Cauchy'sche Formel, wenn ihre Constanten aus einem das sichtbare Spectrum wesentlich überschreitenden Bereich der Strahlung abgeleitet werden, erst recht zu irrigen und der Erfahrung gänzlich widersprechenden Resultaten führt. Die Formel liefert demnach, aus welchem Umfange der Beobachtungen ihre Constanten auch abgeleitet sein mögen, falsche Ergebnisse. Ein etwa für unendlich grosse Wellen existirender Grenz-

werth des Brechungsindex lässt sich jedenfalls auf diesem Wege nicht ermitteln.

Es kann nach alledem dieser Dispersionsgleichung keine theoretische Bedeutung mehr beigelegt werden. Sie ist vielmehr nur noch als ein empirischer Interpolationsausdruck zu betrachten, welcher ferner nur auf ein sehr geringes Strahlungsgebiet beschränkt und ausserhalb des sichtbaren Theils des Spectrums gänzlich unbrauchbar ist.

Ich habe mich begnügt unter den aus Cauchy's Theorie abgeleiteten Formeln nur die einfachste und gewöhnlich benutzte in dieser Weise, mit Hinzuziehung eines ausgedehnten Strahlungsbezirks zur Constantenermittlung, zu prüfen. Denn da die übrigen Gleichungen bei ihrer Anwendung im sichtbaren Spectrum und namentlich auch bei dem Versuch der Extrapolation sich der einfachsten Form keineswegs überlegen zeigten, so war es sehr unwahrscheinlich, dass sie es bei Benutzung eines erweiterten Beobachtungsgebietes zur Ableitung der Constanten thun würden.

§ 4.

Unter den aus den neueren Theorien, welche auch die Erscheinung der anomalen Dispersion zu beschreiben vermögen, abgeleiteten Gleichungen für farblos durchsichtige Körper, bot zunächst diejenige von Lommel ein besonderes Interesse, insofern dieselbe ebenfalls zu dem Schlusse führt, dass sich der Brechungsindex aller normal dispergirender Substanzen mit wachsender Wellenlänge λ einem, jedem Mittel specifischen, Grenzwerthe, der grösser als 1 ist, nähere, welcher bei $\lambda\,\infty$ erreicht wird. Die Prüfung dieser Gleichung konnte gleichzeitig mit der Erprobung der Helmholtz'schen stattfinden, indem, wie § 1 dargelegt wurde, die Formel Lommel's ein bestimmtes Verhältniss der Constanten von Helmholtz voraussetzt, nämlich die Gleichheit von P und Q. Es ergab sich nun, dass die Lommel'sche Formel, gerade so wie die Cauchy'sche, nur innerhalb des sichtbaren Spectrums und bei geringer Dispersion anwendbar ist. Sie ist in solchem Falle zur Interpolation brauchbarer als die einfache zweigliedrige Formel Cauchy's, steht derselben dagegen bei weitem nach, wenn diese mit drei Constanten benutzt wird. Für stark dispergirende Mittel ist die Lommel'sche Gleichung aber ebenso unbrauchbar als zur Darstellung der Refractionscurve innerhalb eines die sichtbare Strahlung überschreitenden Beobachtungsbereichs.

Directe Versuche haben dies ergeben, es geht aber auch schon daraus hervor, dass die Werthe P und Q der Helmholtz'schen Gleichung nur dann nahezu identisch werden, wenn man die Constanten dieser Formel innerhalb der Grenzen des sichtbaren Spectrums ableitet und ferner die Dispersion gering ist. Ist dieselbe aber be-

deutend, wie bei der Mehrzahl der Benzolverbindungen, den Cinnamylderivaten etc., so findet man niemals und nicht einmal annähernd $P = Q$, sondern immer $P < Q$, d. h. ein Grenzwerth des Brechungsindex für $\lambda \infty$ existirt nicht und Lommel's Formel ist nicht anwendbar. Ebenso wenig wird $P = Q$, wenn die Constanten aus einem die sichtbare Strahlung überschreitenden Wellenlängen-Intervall abgeleitet werden, sondern es ist $P \gtrless Q$, und zwar scheint bei schwacher Dispersion meistens $P > Q$ zu sein, einen Grenzwerth von n für $\lambda \infty$ giebt es also wieder nicht.

Die Lommel'sche Dispersionsformel wird also keinesfalls bestätigt und ebenso wenig die Annahme, dass für farblose Mittel ein charakteristischer Grenzwerth von n für $\lambda \infty$ existirt.

§ 5.

Die Gleichung von Helmholtz und auch diejenige von Ketteler wurde zunächst für das sichtbare Spectrum erprobt. Es zeigte sich, dass bei schwach zerstreuenden Mitteln, wie z. B. Wasser, Salzlösungen u. s. w. beide Formeln zur Interpolation gleich brauchbar sind, aber eben so gute Resultate liefert da auch Cauchy's dreigliedriger Ausdruck. Eine Entscheidung unter den verschiedenen Formeln ist also unter solchen Umständen nicht möglich.

Werden aber stark dispergirende Substanzen zur Prüfung benutzt, wie z. B. zimmtsaures Aethyl, Zimmtaldehyd, Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff etc., so zeigen sich ganz andere Verhältnisse. Die Helmholtz'sche Formel erweist sich dann als am wenigsten brauchbar. Nicht nur steht sie der Ketteler'schen, welche allerdings eine Constante mehr enthält, nach, sondern sie wird auch von Cauchy's dreigliedriger Formel entschieden übertroffen. Die besten Resultate liefert meistens, nicht immer, der Ketteler'sche Ausdruck, falls bei der Constantenableitung die äussersten Grenzen des sichtbaren Spectrums eingehalten werden. Ist dies aber nicht der Fall, werden die Constanten vielmehr aus einem geringeren Beobachtungsbezirk abgeleitet, z. B. innerhalb des durch die Sonnenlinien C bis G bezeichneten Intervalls, so erweist sich Cauchy's Formel, insbesondere zur Extrapolation, bei weitem am brauchbarsten — ungeachtet ihres jetzt nur noch empirischen Charakters. Von dem zahlreichen, theils auf eigenen, theils auf fremden Beobachtungen fussenden Belegmaterial, will ich hier nur eine Versuchsreihe anführen.

Die nachstehende Tabelle enthält in der dreitheiligen Columne IV die Brechungsindices aus dem zur Constantenableitung benutzten Intervall B bis H, in V aus dem Intervall D bis H berechnet.

Cassiaöl bei 10°. Baden-Powell.

Constanten von:

Cauchy, aus B, E, H:

$A = 1.5715$; $B = 0.724801$; $C = 21.08508$.

Cauchy, aus D, F, H:

$A = 1.5809$; $B = 0.2871626$; $C = 25.63793$.

Helmholtz, aus B, E, H:

$\lambda_m^2 = 4.448519$; $Q = 0.3030334$; $P = 0.3017642$.
$Q - P = 0.0012692$; $n_{Min.} = 1.5900$; $\lambda_{Min.} = 8.555218$.

Helmholtz, aus D, F, H:

$\lambda_m^2 = 4.710267$; $Q = 0.2767521$; $P = 0.2742970$.
$Q - P = 0.0024551$; $n_{Min.} = 1.6002$; $\lambda_{Min.} = 7.3973$.

Ketteler, aus B, E, F, H:

$\mathfrak{A} = 2.703653$; $\mathfrak{B} = -4.378137$.
$\mathfrak{C} = 127.13082$; $\log. \mathfrak{K} = 0.4042004 - 3$.

Ketteler, aus D, F, G, H:

$\mathfrak{A} = 3.008680$; $\mathfrak{B} = -11.387333$.
$\mathfrak{C} = 178.3642$; $\log. \mathfrak{K} = 0.8309182 - 3$.

I. Spectrallinie	II. Wellenlänge λ	III. Brechungsindex n beobachtet	IV. Brechungsindex n berechnet nach			V.		
			Cauchy	Helmholtz	Ketteler	Cauchy	Helmholtz	Ketteler
B	6.872	1.5963	.....	.....	.....	+22	+49	−65
C	6.567	1.6007	−11	−14	−4	+6	+22	−43
D	5.893	1.6104	−5	−10	+5	.....	.....	....
E	5.271	1.6249	.....	.....	.....	−5	−7	+4
F	4.862	1.6389	+10	+14	.....	.....	.....	....
G	4.304	1.6698	+23	+28	+8	+13	+16	....
H	3.956	1.7039	.....	.....	.....	.....	.....	....

Aus der Tabelle ersieht man unmittelbar, dass wenn zur Constantenermittelung das Intervall B bis H benutzt wird, die Ketteler'sche Formel die besten, die Helmholtz'sche die mangelhaftesten Resultate liefert. Wird aber ein nur wenig kleinerer Beobachtungsumfang, nämlich D bis H, angewandt, so giebt Cauchy's Gleichung die beste Uebereinstimmung, die grössten Abweichungen dagegen die Ketteler'sche. Die Uebereinstimmung ist freilich hier auch bei der

Cauchy'schen Formel keine genügende, in vielen Fällen ist sie aber bei gleich starker und sogar stärkerer Dispersion eine befriedigendere. Die Gleichung Cauchy's bildet bei solchen dispergenten Mitteln, wie schon erwähnt, jedenfalls immer noch den brauchbarsten Ausdruck zur annähernden Extrapolation unbekannter Brechungsindices innerhalb des sichtbaren Spectrums.

Unter den zu vorstehender Versuchsreihe angeführten Constanten bieten die der Helmholtz'schen Formel einiges Interesse. Aus welchem Beobachtungsbezirk sie auch abgeleitet werden, ergiebt sich $Q > P$, wie dies immer bei solchen stark dispergirenden Substanzen stattfindet. Es sollte demnach, entsprechend den Eigenschaften der Helmholtz'schen Gleichung (vergl. § 1), der Brechungsindex bei einer bestimmten, endlichen Wellenlage ein Minimum erreichen. Diese Wellenlänge $\lambda_{\text{Min.}}$ ergiebt sich nun je nach dem zur Constantenermittlung angewandten Beobachtungsumfang sehr verschieden, nämlich 8.555 oder 7.397. Der zugehörige Brechungsindex $n_{\text{Min.}}$ variirt schon in der zweiten Decimale und wird zu 1.5900 oder 1.6002 gefunden. Dieser letztere, bei der Constantenzusammenstellung fett gedruckte Werth, ist nun nachweislich falsch. Denn es wurde für die Spectrallinie A der Index 1.5963 beobachtet, also ein erheblich kleinerer als der nach Helmholtz'ens Formel mögliche Minimalwerth.

Es geht schon aus diesem Beispiele, welches durch zahlreiche andere bestätigt wurde, hervor, dass auch die Helmholtz'sche Formel zu Schlussfolgerungen betreffs der Gestalt der Refractionscurven führt, welche sich durch die Thatsachen keineswegs bewahrheitet haben.

§ 6.

Schliesslich blieb noch die eine aber wichtige Frage zur Lösung, wie sich die neueren theoretischen Dispersionsausdrücke verhalten, wenn zur Constantenableitung ein das sichtbare Spectrum wesentlich überschreitender Strahlungsumfang herangezogen wird.

Dass die Lommel'sche Formel unter solchen Umständen absolut unbrauchbar, also auch principiell unrichtig ist, wurde schon im Vorhergehenden erwähnt.

Wüllner hatte aber an einigen Beispielen gezeigt, dass in diesen Fällen die Gleichung von Helmholtz recht befriedigende Resultate liefert und zur Ableitung unbekannter Brechungsindices nicht nur im sichtbaren, sondern auch im ultrarothen Theile des Spectrums benutzt werden kann. Das Gleiche hat Ketteler für seine Dispersionsformel nachgewiesen. Da nun beide Formeln grundsätzlich von einander verschieden sind und also nicht beide richtig sein können, so war

offenbar das angewandte Beobachtungsmaterial zur Entscheidung nicht geeignet.

Sowohl Wüllner als auch Ketteler benutzten zu ihren Prüfungen sehr schwach zerstreuende Substanzen, wie Quarz, Flussspath und ein wenig dispergentes Flintglas von Langley. Zum Theil wurden die Versuche auch nur auf die sichtbare und ultrarothe, nicht aber auch auf die ultraviolette Strahlung ausgedehnt. Nach meinen Erfahrungen bei den mächtig zerstreuenden organischen Substanzen kam ich auf den Gedanken, dass sowohl die Formel von Helmholtz, wie die von Ketteler, auch bei Anwendung auf einem ausgedehnten Strahlungsbezirk, nur dann sich als brauchbar erweisen, wenn die Variabilität des Brechungsquotienten mit der Aenderung der Wellenlänge — also die Dispersion — eine geringe ist.

Zur Erprobung dieser Vermuthung liegt ein ausgezeichnetes Material in den Beobachtungen am doppelbrechenden Kalkspath vor, welcher Körper dadurch merkwürdig ist, dass die beiden ihm zukommenden Spectra eine gänzlich verschiedene Zerstreuung erleiden. Während die Dispersion für den ausserordentlichen Strahl gering ist und nicht einmal diejenige des Quarzes erreicht, wird der ordentliche sehr bedeutend und zwar um mehr als das $2\frac{1}{2}$ fache stärker dispergirt. Die Differenzen der Brechungsindices für die ultraviolette Cadmiumlinie 26 und die Sonnenlinie A sind nämlich:

	$n_{Cd\ 26} - n_A$
Kalkspath, ordentlicher Strahl	0.1957
Kalkspath, ausserordentlicher Strahl . . .	0.0770
Quarz, ordentlicher Strahl	0.0914
Quarz, ausserordentlicher Strahl	0.0946

Die für beide Strahlen im Kalkspath vorliegenden Beobachtungen der Brechungsindices rühren für die Fraunhofer'sche Linie A bis R von Mascart, für das ultraviolette Cadmiumspectrum von Sarasin her. Die Genauigkeit der ersteren reicht bis auf einige Einheiten der fünften Decimale und auch bei Sarasin's Messungen scheint die Unsicherheit weniger als eine Einheit der vierten Decimale zu betragen.

Für beide Strahlen wurden die Formeln von Helmholtz und von Ketteler geprüft, indem die Constanten in allen Fällen aus dem ganzen Umfange der Beobachtungen berechnet wurden. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Kalkspath.

Beobachter	Spectrallinie	Wellenlänge λ	Ordentlicher Strahl Brechungsindices			Ausserordentlicher Strahl Brechungsindices		
			n beobachtet	n berechnet nach Helmholtz	n berechnet nach Ketteler	n beobachtet	n berechnet nach Helmholtz	n berechnet nach Ketteler
Cornu-Sarasin — Mascart	A	7.606	1.65013	.....	.....	1.48285	.....	.....
	B	6.8666	1.65296	— 0.00165	+ 0.00079	1.48409	— 0.00040	+ 0.00002
	C	6.5607	1.65446	— 229	+ 94	1.48474	— 52	+ 2
	D	5.8912	1.65846	— 336	+ 0.00109	1.48654	— 74	+ 2
	E	5.2679	1.66354	— 390	+ 0.00095	1.48885	— 83	— 5
	F	4.8598	1.66793	— 390	+ 77	1.49084	— 79	— 3
	G	4.3076	1.67620	— 349	+ 30	1.49470	— 76	— 0.00014
	H	3.9672	1.68330	— 288	.....	1.49777	— 49	.....
	L	3.8201	1.68706	— 251	— 11	1.49941	— 35	+ 0.00005
	M	3.7284	1.68966	— 224	— 16	1.50054	— 27	+ 9
	N	3.5795	1.69441	— 175	— 22	1.50256	— 0.00007	+ 0.00019
	O	3.4400	1.69955	— 122	— 23	1.50486	— 1	+ 16
	P	3.3605	1.70276	— 0.00082	— 13	1.50628	+ 6	+ 19
	Q	3.2870	1.70613	56	— 15	1.50780	+ 3	+ 11
	R	3.1775	1.71155	.....	.....	1.51028	.....	.....
	Cd 17	2.7477	1.74151	+ 0.00288	+ 0.00174	1.52276	+ 0.00052	+ 30
	Cd 18	2.5723	1.76050	+ 382	+ 264	1.53019	+ 69	+ 44
	Cd 23	2.3135	1.80248	+ 341	+ 286	1.54559	+ 50	+ 34
	Cd 24	2.2655	1.81300	+ 290	+ 253	1.54920	+ 43	+ 30
	Cd 25	2.1945	1.83090	+ 159	+ 147	1.55514	+ 25	+ 20
	Cd 26	2.1441	1.84580	.....	.....	1.55993	.....	.....

Constanten:

Ordentlicher Strahl.
von Helmholtz aus A, R, Cd 26:
$\lambda_m^2 = 1.445643$; $Q = 1.140188$; $P = 1.139628$.
$Q - P = 0.0005598$; $n_{Min.} = 1.64990$; $\lambda_{Min.} = 8.1663$.
von Ketteler aus A, H, R, Cd 26:
$\mathfrak{A} = 2.733624$; $\mathfrak{B} = 1.138309$; $\mathfrak{C} = 9.05315$;
$\log \mathfrak{K} = 0.7571853 - 4$.

Ausserordentlicher Strahl,
von Helmholtz aus A, R, Cd 26:
$\lambda_m^2 = 0.8278958$; $Q = 1.419003$; $P = 1.418882$.
$Q - P = 0.0001213$; $n_{Min.} = 1.48210$; $\lambda_{Min.}$ 9.5064.
von Ketteler aus A, H, R, Cd 26:
$\mathfrak{A} = 2.186210$; $\mathfrak{B} = 0.8116031$; $\mathfrak{C} = 1.495704$;
$\log \mathfrak{K} = 0.5028285 - 5$.

Ein Blick auf die Tabelle genügt, um festzustellen, dass für den ausserordentlichen Strahl die Formel von Helmholtz ziemlich und diejenige von Ketteler noch mehr befriedigende Ergebnisse liefert. Die mittelst der ersteren Gleichung interpolirten Indices unterscheiden sich von den beobachteten in maximo um ca. 8 Einheiten der vierten Decimale, während die Differenz für den Ketteler'schen Ausdruck nur ein Mal 4 Einheiten derselben erreicht, meist aber viel kleiner ist.

Ganz anders sind aber die Resultate für den ordentlichen Strahl. Beide Formeln erweisen sich hier als völlig unbrauchbar. Die Helmholtz'sche liefert mit einer einzigen Ausnahme in allen Fällen schon in der dritten Decimale auftretende Differenzen. Die Ketteler'sche ergiebt zwar auch hier eine bessere Uebereinstimmung, die Abweichungen von der Beobachtung überschreiten indessen auch bei Anwendung dieser Formel bei weitem das zulässige Maass, indem sie ebenfalls häufig schon die dritte Decimale erreichen.

Die oben ausgesprochene Vermuthung ist demnach durch diese Beobachtungsreihen in vollem Umfange bestätigt worden. Für das schwach zerstreute ausserordentliche Spectrum im Kalkspath sind beide Dispersionsformeln geeignet die Refractionscurve mit mehr oder minder Annäherung darzustellen, bei dem stark dispergirten

ordentlichen versagen sie beide. Dass die Ketteler'sche Gleichung, welche eine Constante mehr als die Helmholtz'sche enthält, etwas bessere Resultate giebt, ist natürlich, kann aber wohl betreffs ihrer theorethischen Bedeutung kaum zu ihren Gunsten angeführt werden.

§ 7.

Zusammenfassung der Resultate.

Durch die vorstehend mitgetheilten Thatsachen ist es als erwiesen zu betrachten, dass eben so wenig wie irgend eine der älteren, auch keine der aus den neueren Theorien abgeleiteten Formeln, deren Anwendbarkeit ebenfalls auf schwach zerstreuende Substanzen beschränkt ist, den wahren Ausdruck des in der Natur waltenden Gesetzes der Dispersion darstelle.

Ueber den schliesslichen Verlauf der Refractionscurven farblos durchsichtiger Mittel nach beiden Richtungen des Spectrums wissen wir zur Zeit noch gar nichts. Insbesondere ist es uns gänzlich unbekannt, ob der Brechungsindex im ultrarothen Gebiete der Strahlung, wie die ältere, von Cauchy begründete und auch die neuerdings von Lommel aufgestellte Theorie will, sich einem, jedem optischen Mittel specifischen Grenzwerth, der grösser als 1 ist, immer mehr nähert, welcher bei unendlich grosser Wellenlänge erreicht würde, oder ob diese Grenze, nach Ketteler's Anschauung, für alle Stoffe gleich und die Einheit sei, oder ob endlich, wie aus den Annahmen der Theorie von Helmholtz folgt, unter gewissen Umständen ein Grenzwerth existirt, unter anderen fehlt. Denn von diesen zu so widersprechenden Resultaten führenden Theorien hat sich keine bewährt und kann einen entschiedenen Vorzug vor allen übrigen keine beanspruchen.

Die für chemische Zwecke wichtigste Frage dieser Untersuchungen, ob es nämlich gegenwärtig möglich ist, einen dispersionsfreien Grenzwerth des Brechungsquotienten aus irgend welchen Beobachtungen und mittelst irgend welcher Dispersionsformel abzuleiten, ist durch das Vorstehende entschieden. Zwar hat man nicht nachzuweisen vermocht, dass ein solcher Grenzwerth grundsätzlich nicht existiren könne, indem eben die Theorien, welche dies principiell in Abrede stellen, sich selbst nicht bewährt fanden, aber eben so wenig lässt sich die Existenz durch irgend welche Thatsachen begründen. Mit Sicherheit festgestellt ist aber, dass sich dieser etwaige Grenzwerth zur Zeit nicht ermitteln lässt. Es ist von Nutzen nunmehr vollständig darüber im Klaren zu sein, dass der Einfluss der verschiedenen Dispersiou der Körper auf ihr Lichtbrechungsvermögen gegenwärtig auf theoretischem Wege nicht zu beseitigen ist. Man wird vor der

Hand bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen chemischer Beschaffenheit und Brechungsvermögen die verschiedene Dispersion der Substanzen ohne weiteres hinnehmen müssen, oder nur versuchen können dieselbe auf ganz andere, empirische Weise zu eliminiren.

Freiburg im Breisgau. October 1886.

---

589. Julius Thomsen: Ueber den vermeintlichen Einfluss der mehrfachen Bindungen auf die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 1. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die umfassende Arbeit Landolt's über die Lichtbrechung flüssiger organischer Körper, welche in den Jahren 1862 bis 1864 veröffentlicht wurde (Poggendorff's Annalen, Bd. 117, 122 u. 123), hat eine Abhängigkeit der Molecularrefraction von der Zusammensetzung der Körper ausser Zweifel gesetzt, indem aus derselben hervorging, dass die Molecularrefraction der Glieder homologer Reihen von Körpern um eine fast constante Grösse von Glied zu Glied zunimmt, dass Isomerie und Metamerie nur einen höchst geringen Einfluss auf dieselbe ausübt, und dass folglich die Molecularrefraction als Summe der Atomrefraction der das Molekül bildenden Atome gesetzt werden kann.

Diese Arbeiten wurden vom Jahre 1879 an von J. W. Brühl fortgesetzt (Liebig's Ann., Bd. 200, 203, 211 und 235), und zwar versuchte derselbe die Molecularrefraction zur Feststellung der Constitution der aromatischen Körper und anderer Verbindungen, die wie jene, der üblichen Theorie zufolge, mehrfache Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen enthalten, zu benutzen. Die Untersuchung führte zu dem Resultate, dass, während die Anzahl der einfachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen keinen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt, dieselbe durch die vorhandenen doppelten (und dreifachen) Bindungen vermehrt wird und zwar um eine constante Grösse für jede solche Bindung. Die von Brühl zusammengestellten Beispiele reden anscheinend stark für die Richtigkeit der aus denselben abgeleiteten Schlüsse, so dass dieselben als bewiesen erscheinen könnten. Jedoch können auch dieselben Beispiele, wenn sie nach einer etwas abweichenden Methode benutzt werden, den oben besprochenen Einfluss der mehrfachen Bindungen höchst zweifelhaft machen.

Am einfachsten wird der Einfluss der Constitution sich herausstellen, wenn man die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe zu

Grunde legt; denn alsdann hat man nur mit zwei Elementen zu arbeiten, und die Anzahl der zu suchenden Constanten wird dann beträchtlich geringer.

Die Kohlenwasserstoffe entsprechen alle der gemeinschaftlichen Molecularformel $C_n H_{2m}$, und die Molecularrefraction R derselben wird dann

$$n \cdot c + 2m \cdot h + \alpha v_1 + \beta v_2 + \gamma v_3 = R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

wenn c die Refraction eines Kohlenstoffatoms und h diejenige eines Atoms Wasserstoff bezeichnet; ferner die Anzahl der einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen bezw. α, β und γ ist, und der Einfluss einer Bindung auf die Molecularrefraction je nach der Art der Bindung v_1, v_2 oder v_3 ausmacht.

Herr Brühl setzt den Einfluss der einfachen Bindung zweier Kohlenstoffatome oder v_1 gleich Null; zweckmässiger ist es diesen Werth zu eliminiren, weil dadurch einer hypothetischen Grundlage entgangen wird. Bekanntlich existirt zwischen den genannten Constanten die folgende Relation

$$4n - 2m - 2\alpha - 4\beta - 6\gamma = 0$$

oder

$$2n - m - \alpha - 2\beta - 3\gamma = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2);$$

wird nun die Gleichung (2) mit v_1 multiplicirt und zur Gleichung (1) addirt, so folgt

$$n(c + 2v_1) + m(2h - v_1) + \beta(v_2 - 2v_1) + \gamma(v_3 - 3v_1) = R \quad (3).$$

Werden ferner die 4 Constanten, $c + 2v_1$ u. s. w., durch x, y, p und q angegeben, so wird die Formel der Molecularrefraction:

$$n \cdot x + m \cdot y + \beta \cdot p + \gamma \cdot q = R \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Diese Formel ist nun mit der von Brühl benutzten identisch; man erkennt aber leicht, dass die Constante p nur dann den Einfluss der doppelten Bindung auf die Molecularrefraction angiebt, wenn derjenige der einfachen Bindung gleich Null gesetzt wird, sonst aber gleich $(v_2 - 2v_1)$ ist. Ebenso sind die nach Formel (4) für x und y abgeleiteten Werthe nur unter derselben Voraussetzung die Refractionsconstanten für Kohlenstoff und Wasserstoff, sonst aber von dem Werthe der einfachen Bindung beeinflusst. Die Grössen der Constanten sind nach Brühl (Ann. 235, 35)

$$\begin{aligned} x &= 2.48 \qquad p = 1.78 \\ y &= 2.08 \qquad q = 1.97 \end{aligned} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

wenn die Molecularrefraction aus der Formel

$$\left(\frac{\mu_\alpha^2 - 1}{\mu_\alpha^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$$

berechnet wird. Da nun aber nach (3) und (4)

$$x + y = c + 2h + v_1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

d. h. gleich dem Unterschied der Molecularrefraction zweier benachbarten Glieder einer Reihe homologer Körper ist, und da dieser Werth nicht constant ist, sondern von 4.85 in der Benzolgruppe bis zu 4.52 in der Naphtalingruppe variirt, so giebt es keine Werthe von x und y, welche die Formel (4) genau befriedigen, und die oben angegebenen sind demnach, wie auch von Brühl ausgesprochen, nur approximative; aber eben dadurch ist die Bestimmung der Constanten p und q mit grosser Unsicherheit behaftet, wie aus dem folgenden Beispiele hervorgeht.

Naphtalin entsteht bekanntlich theoretisch aus zwei Molekülen Benzol, wenn aus letzteren zwei Atome Kohlenstoff und vier Atome Wasserstoff heraustreten. Wenn nun die Molecularrefraction von Benzol und Naphtalin nach Brühl's Tabellen gleich 25.93 und 43.93 gesetzt wird, so hat man nach der Gleichung (1)

für 2 Moleküle Benzol . . . $12.c + 12.h + 6v_1 + 6v_2 = 51.86$
» 1 » Naphtalin . . $10c + 8h + 6v_1 + 5v_2 = 43.93$,

woraus durch Subtraction

$$2c + 4h + v_2 = 7.93.$$

Ferner ist (siehe oben)

$$c + 2h + v_1 = \begin{cases} 4.85 \\ 4.525 \end{cases},$$

je nachdem der Werth aus den Homologen der Benzolgruppe oder der Naphtalingruppe abgeleitet wird, und man findet dann aus den beiden Gleichungen

$$v_2 - 2v_1 = \begin{cases} -1.77 \\ -1.12 \end{cases}.$$

Nun hat aber $(v_2 - 2v_1)$ mit der Constante p gleiche Bedeutung (vgl. Formel 3 und 4), und für letztere giebt Brühl den Werth + 1.77, d. h. einen ebenso grossen positiven Einfluss der doppelten Bindung, als er sich aus der vorliegenden Berechnung negativ herausstellt; d. h. die beiden Bestimmungen sind unvereinbar. Berechnet mit Brühl's Constanten (5) wird der Unterschied zwischen der Molcularrefraction des Naphtalins und des Benzols 42.02 — 26.46 = 5.56, während der thatsächliche Unterschied 8.00 ausmacht.

Herr Brühl sucht diese Abweichungen durch die starke Dispersion des Naphtalins zu erklären, mir scheint es aber angemessener, die Gültigkeit der Hypothese des Einflusses der doppelten Bindungen zu bezweifeln.

Ich stellte mir deshalb die Aufgabe zu untersuchen, ob nicht die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe sich mit hinlänglicher Ge-

nauigkeit ohne Berücksichtigung der Bindungsart der Kohlenstoffatome ableiten lässt, also unter der Annahme, dass entweder der Einfluss der Bindungen gleich Null sei, oder dass v_2 gleich $2v_1$ und v_3 gleich $3v_1$, denn in beiden Fällen wird die Formel (3) in die folgende einfache Formel

$$R = nx + my \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

übergeführt. Ich wählte erst die unten in der Tabelle angegebenen 5 Kohlenwasserstoffe mit 8 Atomen Kohlenstoff im Molekül, die resp. 1-, 2-, 3- und 4 doppelte Bindungen enthalten, die fünfte, Acetenylbenzol, dagegen drei doppelte und eine dreifache. Aus den entsprechenden Molecularrefractionen und der Formel (7) findet man dann, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, für x und y

$$x = 4.014$$
$$y = 0.849 .$$

Die folgende Tabelle zeigt nun die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe der fünf Körper, welchen ich noch diejenigen des Hexans, des Naphtalins und des Dimethylnaphtalins hinzugefügt habe; denn alsdann enthält die Tabelle Beispiele von Kohlenwasserstoffen mit von 0 bis 5 doppelten Bindungen.

Name	C_nH_{2m}	Mehrfache Bindungen	Molecularrefration		Abweichung	
			Gefunden	Berechnet	nach Formel (7)	nach Brühl's Formel (9)
Hexan	$C_6\ H_{14}$	—	29.70	29.96	+0.26	−0.36
Octylen	$C_8\ H_{16}$	v_2	38.61	38.83	+0.22	−0.35
Aethylhexyliden .	$C_8\ H_{14}$	$2v_2$	38.47	37.99	−0.48	−0.51
Xylol [1])	$C_8\ H_{10}$	$3v_2$	35.62	36.31	+0.69	−0.04
Styrol	$C_8\ H_8$	$4v_2$	35.98	35.47	−0.51	−0.70
Acetenylbenzol . .	$C_8\ H_6$	$3v_2 + v_3$	34.51	34.63	+0.12	−1.12
Naphtalin	$C_{10}\ H_8$	$5v_2$	43.93	43.50	−0.43	−1.91
Dimethylnaphtalin	$C_{12}\ H_{12}$	$5v_2$	52.99	53.21	+0.22	−1.85

Die 5. Spalte enthält also die nach der einfachen Formel

$$R = n\,.\,4.014 + m\,.\,0.840 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

berechnete Molecularrefraction der Verbindung $C_n\ H_{2m}$, und die 6. Spalte

[1]) Mittelwerth vom Aethylbenzol 35.44, Metaxylol 35.73 und Xylol 35.69.

zeigt die Abweichung zwischen den berechneten und gefundenen Werthen. Die Uebereinstimmung ist sehr befriedigend; die mittlere Abweichung wird 0.37. Beachtenswerth ist es, dass während die Constanten der Formel (8) nur aus den fünf Verbindungen $C_8 H_{2m}$ berechnet sind, gleichwohl sehr gute Uebereinstimmung für Hexan, Naphtalin und und Dimethylnaphtalin erreicht wird. Zur Vergleichung sind die Unterschiede zwischen der experimentell gefundenen und der aus Brühl's Formel

$$R = n \cdot 2.48 + m \cdot 2.08 + p \cdot 1.78 + q \cdot 1.97 \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

berechneten Molecularrefraction in der 7. Spalte angegeben. Die Uebereinstimmung ist hier bei weitem nicht so gross; die durchschnittliche Abweichung beträgt 0.85 gegen 0.37 nach der einfachen Formel (8), oder wenn man nur die 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Verbindungen berücksichtigt, 0.54 gegen 0.40. Das Naphtalin und das Dimethylnaphtalin, die sich nicht der Brühl'schen Formel anschliessen wollen, folgen ganz der einfachen Formel 8.

Da die besprochenen 8 Verbindungen von 0 bis 5doppelte Bindungen enthalten, und da die Molecularrefraction derselben mit grösserer Genauigkeit erhalten wird, wenn man sie nach der einfachen Formel (8) berechnet, als wenn man durch Anwendung der Brühl'schen Formel (9) die Anzahl der doppelten Bindungen berücksichtigt, so scheint die Annahme berechtigt, dass die Art der Bindung keinen Einfluss auf die Molecularrefraction ausübt.

Wie schon oben besprochen, sind x und y der Formel (7) keine absoluten Constanten, denn $x + y$ hat für verschiedene homologe Gruppen einen ungleich grossen Werth, nämlich von 4.52 bis 4.85. Die Constanten der Formel (8) können folglich nicht für alle Fälle gleich grosse Approximation geben. Die gefundenen Zahlenwerthe 4.01 und 0.84 sind nur Mittelwerthe der für jede Gruppe eigenthümlichen Werthe, welche etwas höher oder niedriger als jene sein können. Dass aber keine grossen Abweichungen stattfinden, zeigt die folgende Tabelle. In derselben sind alle untersuchten Kohlenwasserstoffe enthalten und für jede dieser Verbindungen die Grösse der Constante x der Formel (7) unter der Voraussetzung berechnet, dass y denselben Werth beibehält, nämlich wie oben gefunden 0.84. Die Verbindungen sind nach der Anzahl der mehrfachen Bindungen geordnet.

Name	Formel	Anzahl der Bindungen ν_3	ν_2	ν_1	x	Mittelwerth
Hexan	$C_6 H_{14}$	—	—	5	3.97	3.97
Heptiden	$C_7 H_{12}$	1	—	5	3.92	4.00
Amylen	$C_5 H_{10}$	—	1	3	4.09	
Octylen	$C_8 H_{16}$	—	1	5	3.99	
Valerylen	$C_5 H_8$	—	2	2	4.16	4.11
Diallyl	$C_6 H_{10}$	—	2	3	4.09	
Aethylhexyliden	$C_8 H_{14}$	—	2	5	4.07	
Benzol	$C_6 H_6$	—	3	3	3.94	3.93
Toluol	$C_7 H_8$	—	3	4	3.92	
Xylol	$C_8 H_{10}$	—	3	5	3.93	
Mesitylen	$C_9 H_{12}$	—	3	6	3.92	
Cymol	$C_{10} H_{14}$	—	3	7	3.96	
Styrol	$C_8 H_8$	—	4	4	4.08	4.00
Phenylbutylen	$C_{10} H_{12}$	—	4	5	3.92	
Acetenylbenzol	$C_8 H_6$	1	3	5	4.00	
Naphtalin	$C_{10} H_8$	—	5	6	4.06	4.03
Dimethylnaphtalin	$C_{12} H_{12}$	—	5	8	4.00	
Hexahydronaphtalin	$C_{10} H_{14}$	—	2	9	3.72	3.75
Hexahydrodimethylnaphtalin	$C_{12} H_{18}$	—	2	11	3.72	
Citren	$C_{10} H_{16}$	—	2	8	3.83	
Pinen	$C_{10} H_{18}$	—	1	10	3.71	
Tetrahydroterpen	$C_{10} H_{20}$	—	—	10	3.78	

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Constante x für die sechs ersten Gruppen, welche Kohlenwasserstoffe mit von Null bis 5 doppelten Bindungen enthalten, nur wenig variirt; durchschnittlich wird der Werth dieser Constante 4.01, ganz mit der oben gefundenen übereinstimmend. Dagegen wird für die letzte Gruppe x gleich 3.75; aber dieser Unterschied hat nichts befremdendes. Da wir nämlich bei der Berechnung y gleich 0.84 gesetzt haben, so wird $x + y$ resp. 4.85 und 4.59; oben fanden wir aber, dass $x + y$, d. h. der Unterschied der

Molecularrefraction zweier benachbarter Glieder einer homologen Gruppe von 4.85 bis 4.52 variiren kann, und man darf demnach keine gröfsere Annäherung der Werthe x als die gefundene erwarten.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht jedenfalls hervor, dass, wenn überhaupt ein Einfluss der mehrfachen Bindungen auf die Molecularrefraction stattfindet, derselbe sich nicht aus dem vorliegenden Material in zuverlässiger Weise ableiten lässt. Da ferner die Berechnung der Molecularrefraction nach der einfachen Formel (7) ebenso gut übereinstimmende Resultate giebt, als wenn man einen vermeintlichen Einfluss der mehrfachen Bindungen berücksichtigt, so ist es auf dem jetzigen Standpunkte der Untersuchungen berechtigt anzunehmen, dass ein solcher Einfluss nicht existirt. Ein Beweis für die doppelten Bindungen im Benzolmolekül, aus der Molecularrefraction desselben abgeleitet, ruht folglich auf einer höchst unwahrscheinlichen Voraussetzung.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, October 1886.

---

590. A. Lipp: Notiz über Tetrahydropicolin nebst einer Bemerkung zu W. H. Perkin (jun.) und C. Freer's Abhandlung »Ueber den Acetyltrimethylencarbonsäureäther«.

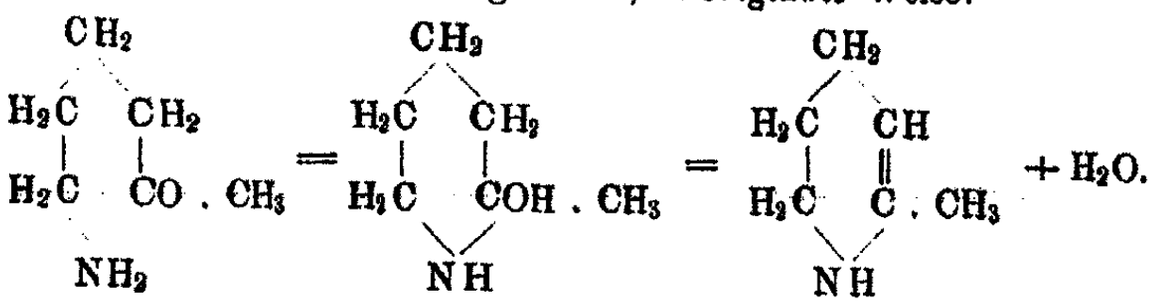
(Eingegangen am 3. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem vor ein paar Tagen erhaltenen 14. Hefte dieser Berichte ersehe ich, dass die Herren Perkin (jun.) und Freer die von mir vor noch nicht Jahresfrist in Aussicht gestellten Versuche über γ-Pentylenglycol[1]) ziemlich genau ausgeführt und durch die erhaltenen Resultate die Richtigkeit meiner in jener Abhandlung ausgesprochenen Vermuthung vollkommen bestätigt haben. Darnach spaltet das γ-Pentylenglycol ebenso wie die entsprechende δ-Hexylenverbindung unter dem Einfluss von Schwefelsäure leicht Wasser ab und geht in ein Alkylenoxyd über, während die bisher bekannten α-Glycole unter diesen Verhältnissen in anderer Weise zersetzt werden. Ausserdem habe ich aber in jener Mittheilung noch angedeutet, dass man von dem ω-Brombutylmethylketon aus zu einem Pyridinderivat gelangen kann, und neuerdings ist es mir gelungen, vom ω-Brompropylmethylketon aus in gleicher Weise zu einem Pyrrolabkömmling zu kommen. Die genauere Durchführung der begonnenen Versuche nun, welche zur

[1]) A. Lipp: »Ueber δ-Hexylenglycol und sein Anhydrid«. Diese Berichte XVIII, 3275.

Aufklärung der in beiden Fällen stattfindenden Processe und zur vollen Kenntniss der gewonnenen Verbindungen erforderlich sind, möchte ich jedenfalls selbst vollenden und hoffe, dass es durch folgende Zeilen gelinge möge, mir eine ungestörte Fortsetzung meiner Arbeit zu sichern.

Wie schon früher erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Brombutylmethylketon eine piperidinartig riechende Basis. Diese ist nun, wie die weiteren Versuche ergeben haben, nach ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten, sowie nach der Analyse des gut krystallisirenden Platinsalzes ein Tetrahydropicolin. Aus dem jedenfalls zunächst entstandenen Amidoketon, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, spaltet sich demnach spontan Wasser ab und zwar geschieht dies, soweit die bis jetzt angestellten Versuche Schlüsse gestatten, in folgender Weise:



Es würde sich also das Tetrahydropicolin aus dem Amidobutylmethylketon ganz analog bilden wie das Methylketol aus dem Orthoamidobenzylmethylketon[1]).

Wie alkoholisches Ammoniak auf Brombutylmethylketon einwirkt, ebenso verhält es sich zu ω-Brompropylmethylketon, dabei entsteht ein entsprechendes Pyrrolderivat, über welches ich gleichfalls wie über das Tetrahydropicolin seiner Zeit Genaueres mittheilen werde.

München, den 1. November 1886.

---

591. M. Conrad und M. Guthzeit: Ueber die Entstehung und Zusammensetzung der Huminsubstanzen.

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

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

Die durch Fäulniss und Verwesung von Pflanzen und Pflanzentheilen entstehenden, in Wasser schwer löslichen, braun oder schwarz gefärbten Producte, die sich neben noch unveränderter Holzfaser im Torf und in der Braunkohle sowie mit verwitterten und angeschwemm-

[1]) Vergl. v. Baeyer und Jackson, Diese Berichte XIII, 187 und XIV, 879.

ten Gesteinsarten zusammen in der pflanzentragenden Schicht der Erdoberfläche finden, fasste man ursprünglich mit dem Namen »Huminsubstanzen« zusammen. Hiermit wurde später ein Körper identificirt, der von Vauquelin und Klaproth in einer braunen Ausschwitzung aus dem Stamme einer Ulme gefunden und als Ulmin bezeichnet worden war. Weiterhin rechnete Braconnot zu dieser Körperklasse diejenigen braunen Substanzen, welche sich aus dem Russ mit Kalilauge extrahiren lassen und die bei der Zersetzung des Holzes durch Alkalien oder concentrirte Schwefelsäure gewonnen werden. Schliesslich wurde jede braunschwarze amorphe Masse, die chemisch nicht genauer definirbar war, ohne Rücksicht auf ihre Entstehungsweise und Zusammensetzung als Huminsubstanz angesprochen. Von diesen Stoffen stehen aber offenbar nur diejenigen zu einander in näherer Beziehung, welche aus Kohlehydraten durch ein und dieselbe Reaction hervorgegangen sind.

Bei den Fäulniss- und Verwesungserscheinungen spielt nach unseren heutigen Erfahrungen die Abspaltung von Wasser aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen eine ebenso grosse Rolle wie der Oxydations- und Reductionsprocess[1]), und es dürfte daher nicht zu gewagt erscheinen, wenn man die durch Vermoderung von Holz und Blättern entstehenden Huminsubstanzen grösstentheils auf eine Dehydratation und Condensation des Cellulosemoleküls zurückführt. Nachdem wir aber auch wissen, dass selbst sehr verdünnte Säuren und Alkalien ebenfalls eine Elimination von Wasser bewirken können, so führt uns obige Annahme weiterhin dazu, die Fäulnisshuminsubstanz der Cellulose mit jener zu vergleichen und vielleicht sogar zu identificiren, die aus Cellulose, Dextrose u. s. w. beim Kochen mit Säuren oder Alkalien resultirt. Das Studium der aus Kohlehydraten leicht darstellbaren Huminsubstanzen eröffnet uns demnach die Aussicht, unsere Kenntnisse über die Natur der in der Ackerkrume und im Waldboden vorkommenden Zersetzungsproducte der Cellulose zu erweitern.

Die braune flockige Masse, welche beim Kochen einer stark angesäuerten Rohrzuckerlösung entsteht, ist zuerst im Jahre 1836 von Boullay und Malagutti und einige Jahre später von Stein und Mulder näher untersucht worden[2]).

Boullay bezeichnete sie als Huminsäure und fand bei der Analyse, dass sie 56.5 pCt. C und 4.81 pCt. H enthält.

Malagutti erklärt diese braune Substanz für ein Gemenge zweier verschiedener isomerer Körper von der Formel $C_6 H_6 O_3$.

---

[1]) Baeyer, diese Berichte III, 63.

[2]) Gmelin, Handbuch der org. Chemie IV, 1885.

Neben der Ulminsäure findet sich nach ihm noch ein nicht saurer Körper — das Ulmin — in welchen die Ulminsäure durch längeres Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren umgewandelt wird.

Nach Mulder's Angaben zerfällt der Rohrzucker, wie auch Cellulose, Stärke u. s. w. durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure und Schwefelsäure unter Wasserabspaltung einerseits in Glucinsäure andererseits in Ameisensäure und Huminsubstanz. Diese betrachtet er als ein Gemenge von braungefärbten Ulminkörpern und schwarzen Huminstoffen. Von ersteren ist das Ulmin, von letzteren das Humin in verdünnter Kalilauge unlöslich, während die Huminsäure und die Ulminsäure sich darin lösen. Bei genügendem Zutritt von Sauerstoff werden die Ulminkörper in Huminsubstanzen umgewandelt, und durch Kochen mit starken Säuren geht schliesslich die Huminsäure in Humin über. Mulder stellt folgende Formeln auf:

		Berechnet C	H
1. Humin . .	$C_{40}H_{30}O_{15}$	64.00	4.00 pCt.
2. Huminsäure	$C_{40}H_{24}O_{12}$	69.55	3.46 »
3. Ulmin . .	$C_{40}H_{32}O_{14}$	65.22	4.35 »
4. Ulminsäure .	$C_{40}H_{28}O_{13}$	68.57	4.00 »

Stein und später Kraut haben dagegen aus Mulder's analytischen Daten Formeln berechnet, die sich vom Zucker durch Wasserabspaltung herleiten lassen. So ist nach Kraut:

		Berechnet C	H
Humin . .	$C_{24}H_{18}O_9$	64.00	4.00 pCt.
Ulmin . .	$C_{24}H_{16}O_8$	66.56	3.71 »
Huminsäure	$C_{24}H_{14}O_7$	69.71	3.37 »

Mulder's Angaben wurden zwar vielfach angezweifelt, fanden aber doch über 40 Jahre lang keine thatsächliche Berichtigung.

Erst Tollens hat 1875 das Studium der Zersetzung des Zuckers durch Säuren wieder aufgenommen und sich dabei das Verdienst erworben, zuerst auf den Zerfall der Zuckerarten in Ameisensäure und Lävulinsäure hingewiesen zu haben. Ueber die Genesis und die Zusammensetzung der Huminsubstanzen sind dann einige Jahre später Versuche angestellt worden von Fausto Sestini, die in Nobbe's landwirthschaftlichen Versuchsstationen Bd. 26, 27 und 28 eingehend beschrieben sind. Die hierbei erzielten Resultate lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Die durch verdünnte Schwefelsäure aus Rohrzucker dargestellten Huminsubstanzen, welche insgesammt als »Sacculmus« bezeichnet werden, bestehen aus einem Gemenge von dem in Kalilauge unlöslichen Sacculmin, der in kalter Kalilauge löslichen Sacculminsäure und der in heisser Kalilauge löslichen Sacculmigen Säure.

2. Das Sacculmin entsteht direct aus Rohrzucker, die Sacculminsäure dagegen stammt von der Einwirkung der Schwefelsäure auf die durch Inversion herrührende Dextrose.

3. Bei Umwandlung des Zuckers in Ulminstoffe entwickelt sich eine bedeutende Menge flüchtiger Säuren, vor Allem von Ameisensäure oder vielleicht irgend einer Substanz, welche bei Berührung mit Luft rasch in Ameisensäure sich umwandelt. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Ulminsubstanzen weit entfernt Producte lediglich der Entwässerung der Kohlenhydrate zu sein, im Wege der gleichzeitigen Elimination des Wassers und der flüchtigen Kohlenstoffverbindungen, vorzüglich mancher Formylderivate hervorgehen.

4. Die Formeln, welche Mulder den Ulminproducten beilegte, die er bei 165° trocknete, bevor er sie der Verbrennung unterwarf, sind nicht zulässig, weil diese Körper bei der Erhitzung über 100° beträchtliche Mengen flüchtiger Substanzen, hauptsächlich Ameisensäure, einbüssen. Der Sacculminsäure ist die Formel $C_{44}H_{40}O_{16}$ zuzuschreiben, für Sacculmin dagegen ist die Formel $C_{44}H_{38}O_{15}$ die wahrscheinlichste.

5. Die Entstehung des Sacculmins kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$4\,C_{12}H_{22}O_{11} = 4\,CH_2O_2 + 21\,H_2O + C_{44}H_{38}O_{15}.$$

Wenn auch durch Sestini eine Reihe interessanter Thatsachen zu Tage gefördert worden sind, so wird man sich doch mit seinen allgemeinen Schlussfolgerungen nicht ganz einverstanden erklären können. Vor Allem steht die Behauptung, das Sacculmin stamme direct aus dem Rohrzucker, im Widerspruch zu der wohlbegründeten und allgemeinen Annahme, dass der erste Angriff der Säuren auf Rohrzucker dessen Inversion bewirkt.

Unsere Versuche[1]) deuten darauf hin, dass durch verdünnte Schwefelsäure erst die Componenten des Rohrzuckers zersetzt werden, wobei die Lävulose rascher und vollständiger zerfällt und mehr Huminsubstanzen liefert als die Dextrose.

Während die Lävulose hauptsächlich Ulmin liefert, giebt die Dextrose fast ausschliesslich in Kalilauge lösliche Ulminsäure. Wendet man dagegen 8—10 procentige Salzsäure oder eine concentrirtere Schwefelsäure an, so nimmt die Löslichkeit der aus Dextrose gewonnenen Huminsubstanz in Kalilauge ab, und ganz concentrirte Säuren erzeugen Humin, das in kalter Kalilauge so gut wie unlöslich ist.

Nicht zutreffend ist ferner Sestini's Anschauung über die Entstehung der Ameisensäure. Aus unseren sämmtlichen Beobachtungen

[1]) Diese Berichte XVIII, 439, 2905 und XIX, 2569.

ist ersichtlich, dass die Quantität der erhaltenen Ameisensäure in keiner Beziehung zu der der Huminsubstanzen steht; dagegen sind die Gewichtsverhältnisse zwischen Ameisensäure und Acetopropionsäure fast durchaus dieselben und nahezu entsprechend der Gleichung:

$$C_6 H_{12} O_6 = C_5 H_8 O_3 + C H_2 O_2 + H_2 O .$$

Durch die Arbeiten von Tollens über Lävulinsäurebildung und die im Anschluss hieran von uns ausgeführten quantitativen Ermittlungen der Zersetzungsproducte verschiedener Zuckerarten ist kaum eine andere Ansicht möglich als die, dass bei den Kohlehydraten durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure zwei nebeneinander verlaufende Reactionen verursacht werden; bei der einen entsteht Wasser, Ameisensäure und Acetopropionsäure, bei der anderen unter Elimination von Wasser Huminsubstanz. Ob bei der Vermoderung der Cellulose ebenfalls beide Processe eintreten, ist bisher noch nicht eruirt worden; einigermaassen dafür zu sprechen scheint der Nachweis von Ameisensäure in dem Torf, der Moorerde und dem Waldhumus.

Die Aufstellung einer bestimmten Formel für die Huminsubstanzen ist, so lange nicht deren einheitliche Natur nachgewiesen werden kann, nur von untergeordneter Bedeutung.

Sestini hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Huminsubstanzen, wenn sie über 110° erhitzt werden, Dämpfe abgeben, die sauer reagiren und Silberlösung reduciren. Ein Versuch in dieser Richtung gab uns folgendes Resultat: 5.2 g aus Rohrzucker und Schwefelsäure stammender, gut ausgewaschener und im Exsiccator getrockneter Huminsubstanzen verloren

1.	nach einstündigem	Erhitzen	auf 100°	0.20 g
2.	» achtstündigem	»	» 100°—140°	0.20 g
3.	» »	»	» 140°—160°	0.10 g
4.	» zwanzigstündigem	»	» 160°—180°	0.15 g.

Die Dämpfe wurden in einem U-förmigen Rohre verdichtet, reagirten thatsächlich sauer und reducirten Silberlösung. — Die im Folgenden angegebenen Analysen beziehen sich auf Huminsubstanzen, die zwischen 110 und 120° bis zu constantem Gewicht getrocknet waren. Da zur Feststellung der procentischen Zusammensetzung der Huminsubstanzen bisher fast ausschliesslich die aus Rohrzucker stammenden analysirt wurden, so ermittelten wir den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von solchen, die aus anderen Zuckerarten unter verschiedenen Bedingungen entstanden waren.

Ueber die Ausbeuten an Huminsubstanzen haben wir schon in den vorhergegangenen Abhandlungen berichtet. Wir wollen dieselben der besseren Uebersichtlichkeit halber hier nochmals zusammenstellen und andere neugefundene Resultate einreihen.

A. Zersetzung der Zuckerarten durch Schwefelsäure.

	Zucker	Verdünnte Säure	Gehalt an H_2SO_4	Ausbeute an Huminsubstanz	Zusammensetzung der Huminsubstanz	
	Gramm	Cubikcentimeter	Gramm	Gramm	Kohlenstoff pCt.	Wasserstoff pCt.
1. Rohrzucker . .	20.0	50	3.57	2.6	63.5	4.2
2. Galactose . . .	10.5	25	1.80	0.17	—	—
3. Lävulose . . .	10.5	25	1.80	2.6	63.3	4.1
»	10.5	20	1.7	2.9	63.3	4.6
4. Dextrose . .	10.5	50	3.5	0.13	—	—
»	10.5	25	1.75	0.20	62.3	4.4
»	10.5	25	8.6	0.95	—	—
»	10.5	25	11.8	2.40	63.7	4.6
»	10.5	25	15.2	3.00	—	—
»	10.5	25	23.2	3.20	65.17	4.5

B. Zersetzung der Zuckerarten durch Salzsäure.

	Zucker	Verdünnte Salzsäure	Gehalt an H Cl	Ausbeute an Huminsubstanz	Zusammensetzung der Huminsubstanz	
	Gramm	Cubikcentimeter	Gramm	Gramm	Kohlenstoff pCt.	Wasserstoff pCt.
1. Rohrzucker . .	20	60	4.49	3.65	65.5	4.5
»	20	50	5.11	3.80	—	—
»	20	50	9.40	5.40	—	—
2. Milchzucker .	21	50	4.90	3.70	—	—
»	21	50	4.87	3.94	—	—
3. Maltose	10.5	50	4.87	1.35	65.2	4.5
»	10.5	50	4.87	1.33	65.2	4.2
4. Arabinose . .	10.5	50	4.85	3.94	65.6	4.1
»	10.5	50	4.85	4.30	65.8	4.0
5. Lävulose . . .	10.5	50	4.87	2.05	64.1	4.4
»	10.5	50	4.34	2.00	63.7	4.3
6. Galactose . . .	10.5	50	4.87	1.60	63.2	3.7
»	10.5	50	4.84	1.77	63.8	4.2
7. Dextrose . . .	10.5	50	4.73	1.00	64.6	4.2
»	10.5	150	15.0	0.93	65.1	4.6
»	10.5	50	9.6	1.70	—	—
»	10.5	50	17.0	4.15	66.4	4.1
»	10.5	50	22.0	4.50	66.5	4.0

Das Gesammtergebniss unserer Versuche lässt sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Die bei der Zersetzung verschiedener Zuckerarten durch verdünnte Säuren erhaltene Quantität von Huminsubstanzen steht in keinem directen Zusammenhang mit der Ausbeute an Lävulinsäure und Ameisensäure.

2. Zuckerarten von der allgemeinen Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ werden beim Kochen mit Säuren zunächst in ihre Componenten zerlegt und aus diesen erst bildet sich unter Elimination von Wasser einerseits Ameisensäure und Acetopropionsäure, anderseits Huminsubstanz.

3. Durch Kochen mit 7—10procentiger Salzsäure erhält man aus den verschiedenen Zuckerarten mit Ausnahme der Lävulose mehr Huminsubstanzen als durch Kochen mit 7—10procentiger Schwefelsäure.

4. Je concentrirtere Säuren zur Zersetzung der Zuckerarten angewendet werden, um so grösser ist die Ausbeute an Huminsubstanzen.

5. Die Lävulose giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren mehr Huminsubstanzen als die Dextrose.

6. Die procentische Zusammensetzung der verschiedenen Huminsubstanzen schwankt zwischen 62.3 pCt. bis 66.5 pCt. Kohlenstoff und 3.7 pCt. bis 4.6 pCt. Wasserstoff. Concentrirte Säuren erzeugen Huminsubstanzen mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt.

---

592. Edmund Jensch: Ueber die chemische Zusammensetzung einiger keramischer Alterthümer der Provinz Brandenburg.

(Eingegangen am 5. November.)

In der Provinz Brandenburg ist ganz besonders der Kreis Guben ausgezeichnet durch seinen Reichthum an vorgeschichtlichen Funden; da die Literatur jedoch meines Wissens bisher nur wenige Analysen über diese Alterthümer aufweist, so glaubt der Verfasser im Interesse Vieler zu handeln, wenn er die Ergebnisse von Arbeiten veröffentlicht, welche er auf Wunsch eines befreundeten Herrn auf diesem Gebiete ausgeführt hat. Zur Untersuchung gelangten fast ausschliesslich Bruchstücke germanischer Urnen von nachstehenden heidnischen Begräbnissplätzen (die angeführten Zahlen entsprechen hierbei der nachfolgenden Analysennummer), nämlich von

1) der sog. »Schwedenschanze« bei Stargardt, Kr. Guben,
2) dem »Heiligen Lande« bei Niemitsch, Kr. Guben,
3) dem Urnenfelde am Wege von Reichersdorf nach Küppern bei Jessnitz N/L.,
4) dem Ufer des Göhlener Sees bei Gross-Drewitz,
5) Fünfeichen bei Fürstenberg a/O.,
6) der Oberförsterei »Siehdichum« bei Müllrose,
7) Grochow bei Amtitz,

sämmtlich im Kreise Guben, ferner bei

8) den sog. »Nuhnen« bei Frankfurt a/O.,
9) Platkow bei Gusow, Kr. Lebus,
10) Kalzig, Kr. Züllichau,
11) Linderode bei Sorau N/L.

Sämmtliche Probestücke stammten aus den Seitenwänden der Gefässe mit Ausnahme von 3 und 9, die der Bodenplatte ausgebrochen waren, indess waren alle Scherben auf der Aussenfläche — von 3 und 9 abgesehen — mit einer schwachen Glasur überzogen.

Zuerst wurden sämmtliche Brocken, die im lufttrockenen Zustande eingeliefert waren, auf den Gehalt an mechanischer Feuchtigkeit untersucht, wobei ein Schwanken von 0.6—5.3 pCt. festgestellt wurde.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Mittel
Feuchtigkeit pCt.	1.21	3.46	0.88	2.02	5.29	3.71	1.53	0.62	1.31	0.79	1.64	1.95

No. 2, 5 und 6 waren grobkörnig und sehr porös, zeigten in Folge dessen auch eine ungemeine Aufnahmefähigkeit für absoluten Alkohol.

Da auf Grund des Jahrhunderte langen Aufenthaltes im feuchten Erdreiche die chemischen Agentien des Bodens Zersetzungserscheinungen hervorgerufen hatten, namentlich kenntlich durch Zerfall bei leichtem Druck nach zweistündigem Aufenthalt in siedendem Wasser, man daher auch auf Vorhandensein von Hydratwasser schliessen konnte, so wurden sämmtliche Proben nach längerem Trocknen bei 105° C. bis zum unveränderten Gewicht auf starke Rothglut erhitzt. Der hierbei ermittelte Gewichtsverlust betrug 1.5—9.4 pCt., nämlich:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Mittel
Gewichtsverlust pCt.	2.36	3.17	1.55	8.30	4.23	5.01	9.40	1.88	2.42	3.30	2.67	4.02
Aufgefangen als H_2O	2.21	—	1.48	8.32	4.17	4.82	—	—	—	3.11	2.48	8.80

Bei Untersuchung der geglühten Substanz wurden nachstehende Zahlen ermittelt:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Mittel
SiO_2	60.83	59.74	62.46	66.70	61.32	58.89	53.24	68.11	64.57	59.48	63.08	61.68
Al_2O_3	30.76	31.84	27.27	31.40	36.57	37.61	36.83	26.29	27.70	30.32	29.87	31.50
Fe_2O_3	2.42	1.09	3.17	0.51	1.07	1.10	2.11	0.45	1.77	1.70	1.12	1.52
FeO	0.57	1.61	0.44	—	0.33	—	0.38	1.32	—	0.43	0.50	0.51
CaO	0.19	1.51	1.21	0.22	0.18	1.43	1.51	1.23	2.83	2.24	1.32	1.20
MgO	0.66	1.83	0.89	0.35	0.24	—	1.03	0.76	0.28	0.85	0.49	0.82
Alkalien	2.85	2.07	2.93	0.95	0.13	0 64	2.36	1.22	0.69	2.49	2.18	1.66
P_2O_5	0.09	—	0.01	—	—	0.01	0.62	—	0.75	0.07	0.02	0.14
SO_3	—	—	0.11	—	—	0.02	0.10	0.01	—	0.04	0.04	0.03
MnO	0.70	0.05	0.23	—	—	—	0.07	—	0.27	0.82	0.16	0.21
Summa	99.77	99.35	98.73	100.16	99.84	99.70	98.34	99.39	98.66	98.34	98.78	99.25

No. 1 war nach dem Glühen in Folge des hohen Gehaltes an Eisenoxyd mehr oder minder stark geröthet, No. 3, von stark grobkörniger Beschaffenheit, war innen wie aussen mit vielen schwarzen Punkten übersät, die nachher sich in der Hauptsache als Eisenoxyd erwiesen, No. 8 sinterte beträchtlich zusammen und wurde von schmelzendem Bleioxyd stark angegriffen. Befremdlich war in 7 und 9 der ungemein hohe Gehalt an Phosphorsäureanhydrid, da doch unsere heutigen irdenen Gefässe und feuerfesten Materialien nur Spuren dieser Verbindung enthalten. Es wurden daher wiederholentlich Proben desselben Gefässstückes auf den Phosphorsäuregehalt geprüft, wobei das überraschende Ergebniss festgestellt wurde, dass dieselbe nicht gleichmässig in dem Material vertheilt war, sondern zonenweise auftrat, wie nachfolgende Analysen zeigen:

		a	b	c	d	e
pCt. P_2O_5 in	7	0.26	0.85	0.32	0.74	0.66
	9	0.41	0.12	0.97	0.30	0.36

Aeusserlich war ein Unterschied an den an Phosphorsäureanhydrid reicheren bezw. ärmeren Brocken nicht wahrzunehmen, es ist daher die Annahme gerechtfertigt, dass beim Kneten der rohen, ungebrannten Masse phosphorsäurehaltige Stoffe, z. B. Knochenasche, hineingerathen, aber nicht bis zur gleichmässigen Vertheilung gemischt sind.

Da eine Analyse des rohen Thones, welcher nahe der Fundstelle oben erwähnter Linderoder Urne gegraben wurde, nach dem Glühen annähernd dieselbe Zusammensetzung besass, nämlich:

SiO_2	62.67 pCt.,
Al_2O_3	29.34 »
Fe_2O_3 / FeO	3.56 »
CaO	1.17 »
MgO	0.53 »
Alkalien	2.02 »

so liegt die Vermuthung nahe, dass diese keramischen Gefässe an Ort und Stelle gefertigt und gebrannt wurden.

Rosamundehütte, den 20. October 1886.

---

593. William J. Comstock und Wilhelm Koenigs: Zur Kenntniss der China-Alkaloïde. IV.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben versucht, die Chinabasen durch successive Behandlung derselben mit Brom, Fünfachchlorphosphor und alkoholischem Kali in weniger stark hydrirte Verbindungen überzuführen, von deren genauerem Studium man vielleicht weitere Aufschlüsse über die Constution jener Pflanzenbasen erwarten darf. Im Folgenden erlauben wir uns, über die bisher beim Cinchonin erhaltenen Resultate zu berichten und behalten uns Mittheilung über die Versuche vor, welche wir mit dem Chinin und dem Chinen in derselben Richtung begonnen haben.

Das Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, nimmt beim Bromiren in einem Gemisch von Chloroform und Sprit zwei Atome Brom auf. Das so entstehende »Cinchonindibromid«, $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$, spaltet beim Kochen mit alkoholischem Kali 2 Moleküle Bromwasserstoffsäure ab und verwandelt sich in eine Base $C_{19}H_{20}N_2O$, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als das Cinchonin, und welche wir daher »Dehydrocinchonin« nennen wollen. Durch Behandlung des Dehydrocinchonins mit Fünffachchlorphosphor erhielten wir Dehydrocinchoninchlorid, und durch Kochen dieser Verbindung mit alkoholischem Kali einen Körper $C_{19}H_{18}N_2$.

Dieselbe Base $C_{19}H_{18}N_2$ bildet sich auch, wenn man das Cinchen $C_{19}H_{20}N_2$ zuerst in Chloroform-Lösung bromirt und das entstandene »Cinchendibromid«, $C_{19}H_{20}Br_2N_2$ mit alkoholischem Kali erhitzt. Sie lässt sich also aus dem Cinchonin auf den beiden folgenden Wegen gewinnen:

$C_{19}H_{22}N_2O$ Cinchonin,

$C_{19}H_{22}Br_2N_2O$ Cinchonindibromid,	$C_{19}H_{21}N_2Cl$ Cinchoninchlorid,
$C_{19}H_{20}N_2O$ Dehydrocinchonin,	$C_{19}H_{20}N_2$ Cinchen,
$C_{19}H_{19}N_2Cl$ Dehydrocinchoninchlorid,	$C_{19}H_{20}Br_2N_2$ Cinchendibromid,

$C_{19}H_{18}N_2$ Dehydrocinchen.

Die Entstehung des Cinchonin- und Cinchendibromids durch einfache Addition von Brom an das Cinchonin resp. das Cinchen, erscheint weniger auffallend, wenn man sich einiger früherer Versuche von Zorn[1]) und von Skraup[2]) erinnert. Die genannten Forscher erhitzten Cinchonin und Chinin mit höchst concentrirter Salzsäure und Bromwasserstoffsäure und erhielten so halogenhaltige Basen, z. B. das »Chlorocinchonid«, $C_{19}H_{23}ClN_2O$, welche aus den ursprünglichen Verbindungen durch Addition von 1 Molekül Salzsäure resp. Bromwasserstoff entstanden waren und ebenfalls noch den Charakter zweisäuriger Basen besassen.

Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$.

In unserer ersten Mittheilung[3]) beschrieben wir unter dem Namen Dibromcinchonin eine krystallisirte Base, welche wir durch Bromiren von Cinchonin in einem Gemisch von Chloroform und Sprit gewonnen hatten. Aus den Analysen derselben leiteten wir die Formel ab $C_{19}H_{20}Br_2N_2O + H_2O$. Die damals mitgetheilten Zahlen stimmen aber ebenso gut auf die um 2 Wasserstoff-Atome reichere Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{20}Br_2N_2O + H_2O$	für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O + H_2O$
C	48.89	48.9	48.5	48.30 pCt.
H	5.6	5.2	4.7	5.08 »
Br	33.6	33.96	34.04	33.90 »

Die Differenz in der procentischen Zusammensetzung der beiden Verbindungen ist eine so geringe, dass die Analyse nichts entscheiden

---

[1]) Zorn, Journ. pr. Chem. (N. F.) Bd. VIII, S. 279.
[2]) Skraup, Liebig's Ann. 201, S. 324.
[3]) Comstock und Königs, diese Berichte XVIII, 1995.

kann. Indessen spricht die Zusammensetzung[1]) des durch Kochen mit alkoholischem Kali entstehenden Dehydrocinchonins, $C_{19}H_{20}N_2O$, sowie des Dehydrocinchoninchlorids, $C_{19}H_{19}N_2Cl$, und des Dehydrocinchens entschieden zu Gunsten der Formel $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$. Darnach wäre also die Verbindung zu betrachten als Cinchonindibromid und die Entstehung derselben fände, wie schon angedeutet, eine Analogie in der Bildung des Chloro- und Bromocinchonids.

Da es nicht möglich war, das Krystallwasser im Cinchonindibromid direct zu bestimmen, so analysirten wir das schon früher von uns beschriebene gut krystallisirte bromwasserstoffsaure Salz, welches sich krystallwasserfrei erwies.

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{22}Br_2N_2O$, 2HBr	Berechnet für $C_{19}H_{20}Br_2N_2O$, 2HBr
C	37.38	37.01	37.13 pCt.
H	4.20	3.90	3.58 »
Br	51.98	51.96	52.11 »

Die Eigenschaften des Cinchonindibromids oder, wie es damals genannt wurde, des Dibromcinchonins haben wir in unserer ersten Mittheilung genügend beschrieben. Wir haben jetzt das Verhalten dieser Verbindung gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen alkoholisches Kali genauer untersucht.

Cinchonindibromid-Schwefelsäure.

Löst man Cinchonindibromid in 7—8 Theilen conc. Schwefelsäure und lässt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so riecht die Flüssigkeit etwas nach Brom und beim Eingiessen in etwa die gleiche Menge Wasser erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse. Diese Krystalle lösen sich schwer in kaltem Wasser sowie in verdünnten Säuren, mit Leichtigkeit dagegen in verdünnten Alkalien; bei einem Ueberschuss der letzteren fallen die betreffenden Alkalisalze der gebildeten organischen Schwefelsäureverbindung aus. Aus kochendem Wasser, am besten unter Zusatz von etwas Salzsäure lässt sich die neue saure Verbindung umkrystallisiren. Durch Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr auf 120—130° wird dieselbe wieder gespalten in Schwefelsäure und Cinchonindibromid, welches letztere an den Eigenschaften des charakteristischen bromwasserstoffsauren und salpetersauren Salzes, sowie durch die Ueberführung in Dehydrocinchonin erkannt wurde.

Die durch Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure auf Cinchoninbromid entstehende Verbindung scheint also eine Aetherschwefelsäure zu sein.

---

[1]) Anmerkung. Die Verbrennungen der hier beschriebenen Substanzen wurden sämmtlich im offenen Rohr ausgeführt.

Dehydrocinchonin, $C_{19}H_{20}N_2O$.

Zur Gewinnung desselben kocht man 1 Theil Cinchonindibromid mit 2 Theilen Kali und 30 Theilen Alkohol 16—20 Stunden am Rückflusskühler, destillirt dann etwa $\frac{3}{4}$ des Alkohols ab und versetzt die rückständige Lösung mit Wasser. Dabei scheidet sich das Dehydrocinchonin in nahezu farblosen Nadeln aus. Zu weiterer Reinigung behandelt man dasselbe mit einer zur vollständigen Lösung nicht genügenden Menge verdünnter Salzsäure, filtrirt von etwas braunem Harz, fällt das Filtrat mit Ammoniak und krystallisirt die Base aus verdünntem Alkohol um. Dieselbe schmilzt bei 202—203° und sublimirt bei stärkerem vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Dieselbe enthält kein Brom mehr.

Die Verbrennung des Dehydrocinchonins sowie die des später zu beschreibenden Dehydrocinchens bereitete uns einige Schwierigkeiten, da beide Basen sehr schwer verbrennlich sind, so dass anfangs selbst bei Glühen mit Bleichromat im Bajonnetrohr 0.5—0.6 pCt. Kohlenstoff zu wenig gefunden wurden. Stimmende Zahlen erhielten wir erst, als wir die betreffenden Substanzen im Porcellanschiffchen mit gepulvertem Bleichromat bestreuten und im offenen Rohr mit vorgelegtem chromsauren Blei mehrere Stunden lang im langsamen Sauerstoffstrom glühten. Die Base wurde bei 110° getrocknet.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	77.75	68.20	77.82	78.03
H	7.16	7.22	7.05	7.00
N	9.99	—	—	—

	Berechnet	
	für $C_{19}H_{20}N_2O$	für $C_{19}H_{18}N_2O$
C	78.08	78.6 pCt.
H	6.84	6.2 »
N	9.59	9.65 »

Dehydrocinchonin löst sich sehr leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Aether und in heissem Benzol, kaum in Ligroïn und in Wasser.

Durch Behandlung der Base mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge verdünnter Bromwasserstoffsäure, Einmengen des Filtrats und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes aus Wasser wurden farblose durchsichtige Prismen erhalten, welche bei 130 bis 140° getrocknet, bei der Analyse Zahlen gaben, die auf die Formel $C_{19}H_{20}N_2O,HBr$ stimmen.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{20}N_2O,HBr$	für $C_{19}H_{18}N_2O,HBr$
C	61.17	61.28	61.12	61.45 pCt.
H	5.82	6.01	5.63	5.12 »
Br	21.11	21.13	21.45	21.56 »

Analyse I. und II. wurden mit zwei verschiedenen Fractionen derselben Darstellung ausgeführt.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, krystallisirt jedoch aus der concentrirten Lösung in langen seideglänzenden Nadeln. Das neutrale schwefelsaure sowie das saure weinsaure Salz krystallisiren ebenfalls gut.

Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}N_2Cl$.

Bei 110° getrocknetes salzsaures Dehydrocinchonin wird mit Phosphorpenta- und Phosphoroxychlorid in derselben Weise behandelt, wie wir früher bei der Darstellung des Cinchoninchlorids angegeben haben. Das mit Ammoniak ausgeschiedene Chlorid wird in Benzol gelöst, die Lösung getrocknet und eingeengt und dann in eine Kältemischung gestellt, bis dieselbe fast vollständig erstarrt ist. Man lässt dieselbe dann bei Zimmertemperatur stehn, bis das Benzol meistens wieder geschmolzen ist, filtrirt möglichst rasch und bringt den Rückstand auf poröse Teller. Wir erhielten so ungefähr 50 pCt. des angewandten salzsauren Salzes als ziemlich reines Chlorid.

Zur vollkommenen Reinigung löst man dasselbe in wenig Benzol und fügt allmählich Ligroïn hinzu, filtrirt von zuerst ausfallender weniger reiner Substanz und erhält schliesslich das Chlorid rein und krystallisirt vom Schmelzpunkt 148—149°. Dasselbe ist sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Aether, fast unlöslich in Ligroïn. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	IV.	
C	73.60	73.83	73.53	73.60	pCt.
H	6.50	6.60	6.64	6.29	«
Cl	11.90	11.60	—	—	«

	Berechnet für $C_{19}H_{19}N_2Cl$	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_2Cl$
C	73.43	73.90 pCt.
H	6.12	5.51 »
Cl	11.43	11.51 »

Durch etwa 16stündiges Kochen des Dehydrocinchoninchlorids mit der gleichen Gewichtsmenge Kali und 6 Theilen Alkohol gewinnt man das

Dehydrocinchen $C_{19}H_{18}N_2$.

Man reinigt dasselbe am zweckmässigsten in derselben Weise wie das Cinchen durch Umkrystallisiren des in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen sauren weinsauren Salzes, Fällen der Base mittelst Sodalösung und Umkrystallisiren des anfangs harzigen, bald fest

werdenden Niederschlages aus verdünntem Alkohol. Man erhält so das Dehydrocinchen in langen farblosen Nadeln, welche sehr wenig scharf gegen 60° schmelzen und welche wenigstens 3 Moleküle Krystallwasser zu enthalten scheinen. Beim Liegen über Schwefelsäure im Vacuum verliert die lufttrockene Substanz 17.24 pCt. H_2O (berechnet 16.47 pCt. H_2O), indem sie weich und harzig wird. Die bei 100° im Schiffchen getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{18}N_2$	für $C_{19}H_{16}N_2$
C	83.24	83.20	83.21	83.82 pCt.
H	6.72	6.75	6.57	5.88 »
N	10.62	9.94	10.22	10.29 »

Löst man die Base in einem Gemisch von Alkohol und Aether und setzt dann tropfenweise solange bromwasserstoffhaltigen Sprit hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht, so erhält man das bromwasserstoffsaure Salz, welches in Wasser äusserst leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich ist. Dasselbe fällt aus wasserhaltigem Alkohol auf Zusatz von Aether in kleinen, dicken durchsichtigen Prismen, welche gewöhnlich concentrisch gruppirt sind. Löst man dieses Salz in möglichst wenig heissem Wasser und fügt absoluten Alkohol hinzu, so scheiden sich allmählich wasserfreie Krystalle des bromwasserstoffsauren Dehydrocinchens aus.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{19}H_{18}N_2,2HBr$	für $C_{19}H_{16}N_2,2HBr$
C	52.37	52.29	52.53 pCt.
H	4.74	4.59	4.14 »
Br	36.39	36.39	36.86 »

Aus einer verdünnten Lösung des Dehydrocinchens in Salzsäure fällt Platinchlorid das sehr schwer lösliche Platindoppelsalz in amorphem Zustand aus. Man erhält dasselbe in hellrothen Tafeln, wenn man die Base in starker Salzsäure löst und zu der Lösung eine zehnprocentige Platinchloridlösung hinzufügt, welche mit dem gleichen Volum concentrirter Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) versetzt ist. Diese Krystalle enthielten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{18}N_{21}H_2PtCl_6$
Pt	28.16	28.43 pCt.

Cinchendibromid $C_{19}H_{20}Br_2N_2$.

Wir haben dasselbe sowohl durch Uebergiessen des bei 130° getrockneten salzsauren Cinchenchlorzinkdoppelsalzes mit trockenem Brom als auch durch Bromiren von Cinchen in Chloroformlösung erhalten. Die letztere Methode ist die bessere.

Man lässt zu einer Lösung von Cinchen in der 10fachen Menge alkoholfreien Chloroforms allmählich trocknes Brom, welches in 10 Volum Chloroform gelöst ist, unter Abkühlen und Umschütteln hinzufliessen, so lange, bis sich gelbes Perbromid auszuscheiden beginnt. Dann wird Natriumbisulfitlösung und Salzsäure hinzugesetzt, die wässrige saure Schicht, welche das Cinchendibromid als Salz gelöst enthält, von dem Chloroform getrennt und durch Ammoniak die Base gefällt. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird mit heisser verdünnter Bromwasserstoffsäure aufgenommen; beim Erkalten oder Einengen der Lösung krystallisirt das in der Kälte ziemlich schwer lösliche bromwasserstoffsaure Salz in concentrisch gruppirten fast farblosen Nadeln aus; dasselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Bromwasserstoffsäure gereinigt. Die Base wird darauf durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der mit festem Kali getrockneten ätherischen Lösung schiesst das Cinchendibromid in schönen farblosen Krystallen an, welche bei 110° zu sintern beginnen und bei 113° schmelzen.

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{19}H_{20}Br_2N_2$	für $C_{19}H_{18}Br_2N_2$
C	52.50	—	52.29	52.53 pCt.
H	4.70	—	4.59	4.14 »
Br	36.86	37.12	36.67	36.86 »

Analyse II. wurde mit einem Präparat ausgeführt, welches durch Bromiren des Cinchenchlorzinkdoppelsalzes dargestellt worden war.

Sehr schön krystallisiren ausser dem schon erwähnten bromwasserstoffsauren Salz auch das salpetersaure und das salzsaure Chlorzinkdoppelsalz, welche in der Kälte ziemlich schwer löslich sind und sich beim Erwärmen leicht lösen. Durch etwa 20stündiges Kochen mit 2 Theilen Kali und 10 Theilen Alkohol wird das Cinchendibromid in das oben beschriebene Dehydrocinchen übergeführt.

Die weitere Untersuchung dieser Cinchoninderivate bleibt vorbehalten. Herrn Karl Bernhart, der uns bei den mitgetheilten Versuchen auf das Eifrigste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank.

München, 6. November 1886.

594. Georg W. A. Kahlbaum: Thermoregulator.

(Eingegangen am 8. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei physikalischen Arbeiten ist es in neuerer Zeit, und das mit Recht, gebräuchlich, bei Herstellung eines Apparates, in dem irgend ein Körper einer möglichst gleichmässigen Temperatur ausgesetzt werden soll, darauf Bedacht zu nehmen, dass nicht der Körper selbst direct, vielmehr ein Vorheizkasten auf die gewünschte Temperatur gebracht und durch eine strömende Flüssigkeit die Wärme dem Untersuchungsobject zugeführt werde; derart haben z. B. Henrichsen [1]), Roth [2]) und Chappuis [3]) gearbeitet.

Als Vorheizkasten dient gewöhnlich ein cylindrisches Blechgefäss, das durch eine oben und unten angebrachte Rohrleitung mit dem bezüglichen Apparat in Verbindung steht. Solch Vorheizkasten bietet neben anderem den Vorzug, dass in ihm wohl in allen Fällen genügend Raum zur Anbringung eines Thermoregulators vorhanden ist.

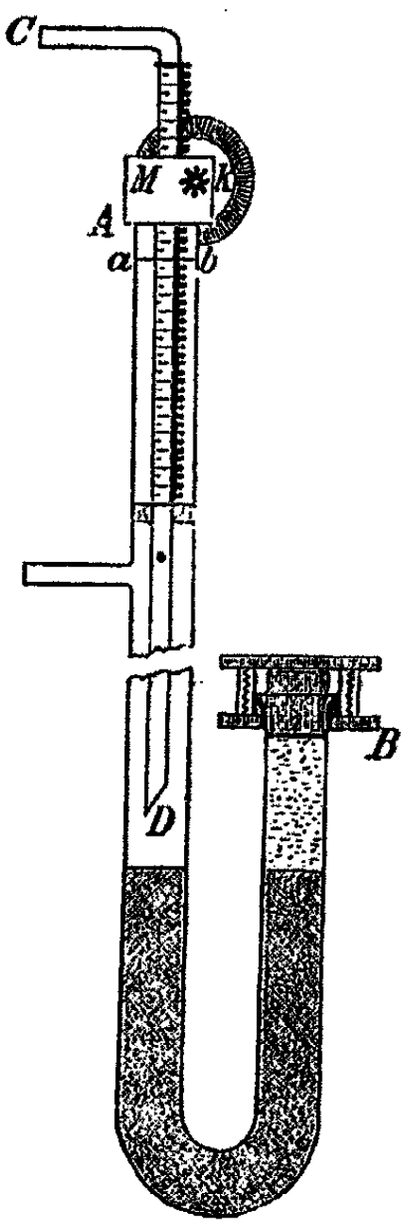
Thermoregulatoren sind unter anderen besonders von Kemp [4]), Bunsen [5]), Reichert [6]), Andreae [7]) und Lothar Meyer [8]) angegeben worden. Sie beruhen bekanntlich auf dem Princip, dass sie in der die Wärme abgebenden Materie selbst sich befinden, und dass durch das mit wechselnder Temperatur sich ändernde Niveau der regulirenden Flüssigkeit, Quecksilber, die Gaszufuhr, damit die Wärmezufuhr geändert wird. [9])

Der von mir construirte Thermoregulator beruht auf dem Andreae'schen Princip und schliesst sich auch der Form, die derselbe wählte, eng an. Ein Uförmig gebogenes, beiderseitig offenes Glasrohr *A B* trägt an seinem längeren Schenkel ein kurzes Ansatzstück, das Gasableitungsrohr. Dieser Schenkel ist bei *A* durch eine Messinghülse *M* geschlossen, durch welche ein engeres knieförmig gebogenes Glasrohr *C D* führt, das auf der oberen Hälfte seines verticalen Schenkels eine willkürliche, gleichmässige Theilung trägt, die auf die

---

[1]) Wiedemann, Annal. Bd. 7, p. 87.
[2]) Ebenda Bd. 11, p. 8.
[3]) Ebenda Bd. 12 p. 167.
[4]) Chemical Gazette, London 1850, No. 182.
[5]) s. Desaga, Dingler's polytechn. Journal Bd. 143, p. 342, 1857.
[6]) Poggend. Annal. Bd. 144, p. 467, 1872.
[7]) Wiedemann, Annal. Bd. 4, p. 164.
[8]) Diese Berichte XVI, 1087, 1883.
[9]) Eine sehr verdienstvolle und im höchsten Grade vollständige Zusammenstellung aller bisher construirten Thermostaten, von der nur lebhaft zu bedauern, dass sie nicht öfter citirt wird, giebt H. Hammerl, Carl's Rep. Bd. 18, 1882.

Marke *a b* am oberen Ende des längeren Schenkels des weiten Rohres eingestellt werden kann. Längs der Theilung trägt *C D* noch eine Zahnstange, in die ein in der Messinghülse befindliches Zahnrad einpasst, das durch die Kurbelscheibe *K* in Bewegung gesetzt erlaubt *C D* in jede beliebige Höhe leicht und genau einzustellen. Am unteren Ende trägt die Zahnstange einen Stempel, der das U förmige Glasrohr luftdicht abschliesst; unter demselben ist in das Gaszuleitungsrohr ein Loch gebohrt, damit die Gaszufuhr auch bei vollständigem Abschliessen der unteren schief geschliffenen Oeffnung des Zuleitungsrohres nicht völlig abgeschnitten wird. Eine Falle, die an der Messinghülse *M* angebracht in die Zahnlücken einpasst, hält *C D* in jeder gewünschten Stellung durchaus fest.



Der kurze Schenkel des U förmigen Rohres ist bei *B* ein wenig umgestülpt und wird an dieser Stelle von einem Gummiring umschlossen. Um denselben bewegt sich frei eine kräftige mit nach unten stehendem vorspringenden gerippten Rande versehene Messinghülse, die aussen ein Gewinde trägt, über welches ein oben mit gleichartigem Rande versehener Messinghut geschraubt werden kann. Von Vortheil ist es noch, zwischen beide Schenkel des U Rohres ein ein wenig zu grosses Stück Kork einzuklemmen und dann an dieser Stelle die Schenkel mit einem Bindedraht kräftig zusammenzubinden. Der ganze Apparat gewinnt dadurch bedeutend an Festigkeit, und hindert diese Vorrichtung gleichzeitig die Messinghülse, die immer etwas dünnwandige Biegung durch Herabgleiten zu gefährden.

Soll der Apparat in Gebrauch genommen werden, so wird derselbe bis etwa 4 cm unter dem umgestülpten Rand mit Quecksilber gefüllt, darauf etwa 2 cm der Flüssigkeit, deren Dampfspannkraftsänderung den eigentlichen Regulator abgeben soll, aufgefüllt, das Rohr schräg gestellt, dass es randvoll erscheint, und in dieser Stellung ein gut passender Kork ebenfalls etwa 2 cm weit hineingetrieben, am Rande grade abgeschnitten und der Hut fest über die Messinghülse geschraubt; dieser Verschluss hält, wie leicht einzusehen, sehr gut dicht, löst sich ohne Schwierigkeit und ist wegen des trennenden Kautschukringes für das Glas ungefährlich.

Wie ersichtlich, muss ein solcher Regulator fast für die ganze Temperaturscala zwischen dem Schmelzpunkt und dem Siedepunkt des Quecksilbers verwendbar sein. Man hat nur nöthig mit den betreffenden Flüssigkeiten zu wechseln, was bei der einfachen Art des Verschlusses weder Mühe noch Zeit erfordert. Bedacht zu nehmen ist darauf, dass durch die vorliegende Quecksilbersäule der Verdampfungspunkt je nach der Ausdehnung, die man dem ganzen Apparat gegeben, mehr oder minder erhöht wird, es daher nöthig ist, Flüssigkeiten zu wählen, deren Siedepunkt unter der festzuhaltenden Temperatur sich befindet, weil sonst nicht die Aenderung der Dampfspannung, vielmehr die Ausdehnung der Flüssigkeit reguliren würde.

Ist der Apparat ordnungsmässig beschickt, so gelingt es auch bei grösseren Flüssigkeitsmengen — ich arbeitete mit 35 L Wasser — die Temperatur innerhalb der dabei möglichen Grenzen stundenlang auf 0.1° C. constant zu erhalten.

Die auf dem Gaszuleitungsrohr angebrachte Theilung bietet den Vortheil, beim Wechsel der Temperatur in möglichst gleichmässigen Intervallen vorgehen zu können, indem man einfach auf denselben Theilstrich wieder einstellt, was für meine Untersuchungen von besonderer Wichtigkeit war. Wie weit das gelingt, möge folgende Stelle aus meinem Tagebuch zeigen, die gleichzeitig für die zu erreichende Constanz der Temperatur Belege bringt.

28. Juli 1885

Vormittag	11	Uhr	10	=	Temp.	84.5°	Theilstrich 14.
»	12	»	22	=	»	84.5°	» 14.
Nachmittag	2	»	5	=	»	84.5°	» 14.

Der Apparat wurde ausser Thätigkeit gesetzt, das Gasleitungsrohr auf den Nullpunkt gestellt und am anderen Morgen beim Ingangsetzen des Apparates wieder auf Theilstrich 14 eingestellt.

29. Juli 1885.

Vormittag	10	Uhr		=	Temp.	84.4°	Theilstrich 14.
»	11	»	10	=	»	84.4°	» 14.

Es konnte also bis auf 0.1° die gleiche Temperatur durch Einstellung des Gaszuleitungsrohres mittelst Zahnstabes, Theilung und Marke wieder erhalten werden, ein bei der rohen Art der Einstellung doch recht befriedigendes Resultat. Dabei ist natürlich vorauszusetzen, dass in beiden Malen der Gasdruck nicht sehr verschieden sei.

Von dem Einflusse des wechselnden Luftdruckes ist jedoch auch dieser Apparat nicht völlig unabhängig.

Basel, den 6. November 1886.

595. Georg W. A. Kahlbaum: Die Kochpunkte der Fettsäuren: $C_2H_4O_2$—$C_5H_{10}O_2$.

(Eingegangen am 10. November.)

In folgender Zusammenstellung gebe ich die Kochpunkte der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure, d. h. die sämmtlichen in Betracht kommenden, z. Z. streitigen Zahlen, wie sie von den HH. Richardson [1]), Ramsay und Young [2]) gefunden und veröffentlicht, und vergleiche damit die früher von mir [3]) und H. Landolt [4]) bestimmten Zahlen.

(Die hierauf folgenden Tabellen befinden sich auf Seite 2864.)

Die sämmtlichen Zahlen der HH. Ramsay und Young stimmen mit meinen früheren Veröffentlichungen, wie man sieht, durchaus gut überein; (ich erinnere daran, dass z. B. Regnault bei zwei Essigsäuren seiner eigenen Darstellung Differenzen von 3° bei gleichem Druck fand). Die einzelnen Bestimmungsreihen, welche die HH. Ramsay, Richardson und Young für denselben Körper gegeben, stimmen untereinander nicht besser, ja zeigen in einzelnen Fällen noch grössere Abweichungen. Trotzdem nennen die HH. Ramsay und Young »die Wahrheit wieder hervorzubringen« meine Zahlen »werthlos« und »mit Fehlern beladen«.

Ich habe dem nichts hinzuzufügen.

---

[1]) Determination of Vapour Pressures of Organic Alcohols and Acids. Bristol 1886.

[2]) Diese Berichte XIX, 69 und 2107. 1886. Die angegebenen Zahlen wurden durch graphische Interpolation der einzelnen Bestimmungsreihen und Ziehen des Mittels gewonnen. Ameisensäure habe ich nicht mit in die Vergleichung aufgenommen, weil ich meiner Zahlen für diese Säure nicht genügend sicher bin, wie ich das bereits vor drei Jahren (Oct. 1883) (diese Berichte XVI, 2483) betont habe. Betreffs der in ihrer letzten Arbeit von den HH. Ramsay und Young gerügten Zahlen des Benzols verweise ich auf p. 95 meines vor zwei Jahren (1884) erschienenen Buches, in welchem es beim Benzol lautet: »voraussichtlich unrichtig, da Siedecurve wohl falsch.« Ueber den an gleicher Stelle von den HH. Ramsay und Young angezogenen Aethylalkohol habe ich mich auch bereits vor einem Jahre genügend deutlich ausgesprochen (siehe diese Berichte XVIII, 3152).

Durch Extrapolation gewonnene Zahlen habe ich überhaupt bei der Vergleichung der durch dynamische und statische Methode erhaltenen Resultate niemals in Betracht gezogen, sondern immer auf das: »innerhalb der Beobachtungsgrenzen« aufmerksam gemacht.

[3]) Siedetemperatur und Druck. Leipzig. 1884. Diese Berichte XVI, 2476; XVII, 1245, 1263; XVIII, 2100, 3146; XIX, 943.

[4]) Liebig's Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 129.

1.

Essigsäure.

	Dynamische Methode	Statische Methode
	Ramsay	Landolt
Druck in mm	Temp. °C.	Temp. °C.
5	5.0	—
10	17.2	6.0
15	24.8	14.8
20	30.1	21.3
25	34.2	26.5
30	37.4	30.8
35	40.3	34.5
40	43.0	37.7
45	45.5	40.6
50	47.9	43.2

2.

Propionsäure.

	Dynamische Methode		Statische Methode
	Kahlbaum	Ramsay	Landolt
Druck in mm	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.
5	—	27.8	—
10	—	40.9	24.1
15	—	48.4	34.0
20	55.4	53.8	41.1
25	59.0	58.1	46.5
30	62.8	61.5	51.0
35	65.7	64.6	55.0
40	68.0	67.4	58.3
45	70.0	69.6	61.4
50	71.6	71.7	64.2

3.

Isobuttersäure.

	Dynamische Methode	
	Kahlbaum	Ramsay
Druck in mm	Temp. °C.	Temp. °C.
5	—	43.7
10	55.8	54.8
15	60.8	61.5
20	65.4	65.7
25	69.8	70.8
30	73.8	74.3
35	76.9	77.0
40	79.0	80.0
45	81.4	82.3
50	83.0	84.4

4.

Buttersäure.

	Dynamische Methode		Statische Methode
	Kahlbaum	Ramsay	Landolt
Druck in mm	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.
5	—	49.5	9.0
10	63.6	60.2	28.9
15	68.7	69.0	40.8
20	73.0	73.9	49.3
25	76.9	78.0	55.8
30	80.5	81.6	61.3
35	83.2	84.8	66.5
40	85.9	87.6	70.0
45	87.8	90.1	73.5
50	90.3	92.3	76.2

5.

Isovaleriansäure.

	Dynamische Methode		Statische Methode
	Kahlbaum	Ramsay	Landolt
Druck in mm	Temp. °C.	Temp. °C.	Temp. °C.
5	—	62.5	12.6
10	71.8	72.4	34.7
15	78.5	79.6	46.8
20	83.7	85.1	56.0
25	88.4	89.5	63.2
30	91.6	93.2	69.1
35	94.6	96.1	73.9
40	97,0	98.6	78.2
45	99.8	100.9	82.0
50	100.7	103.0	85.9

Basel, den 8. November 1886.

---

596. C. Scheibler: Ueber die Wasserbestimmung in den Strontianhydraten.

(Eingegangen am 10. November.)

Im letzten Hefte Dieser Berichte, S. 2684 ff., hat Herr C. Heyer einen Aufsatz: »Ueber Strontiandihydrat« veröffentlicht, mit welchem er kritische Bemerkungen über eine frühere Publication von mir verknüpft, die unbedingt der Richtigstellung von meiner Seite bedürfen.

Ich war zu den Arbeiten, die in meinem Aufsatze (Diese Berichte XIX, 1973 f. f.): »Ueber das Verhalten der alkalischen Erden und deren Hydrate gegen trockene Kohlensäure« niedergelegt sind, durch die Thatsache veranlasst, dass in der, in meinem Aufsatze näher erwähnten Streitsache ein Gutachten des Herrn Dr. Degener beigebracht wurde, in welchem drei Analysen von sogenannten Strontiandihydraten enthalten waren, welche vortrefflich zu der Formel

$SrO + 2 H_2O$ passen. Mein Aufsatz in Diesen Berichten S. 1973 richtete sich nun lediglich gegen die Art und Weise wie Herr Degener die Wassermenge in diesen Hydraten bestimmt zu haben, angegeben hatte. Ob ein Dihydrat des Strontiums existire oder nicht, war hierbei für mich völlig gleichgültig.

Ich habe allerdings die Existenz eines Dihydrats, als einer bestimmt charaktisirten Verbindung, stets geleugnet, und ich stehe auch heute noch auf diesem Standpunkt, da ich weder die von Herrn Heyer neuerdings vorgebrachten Arbeiten, noch die vorhandenen Angaben in der Literatur als genügende Beweise für diese Existenz ansehen kann. Wenn nichtsdestoweniger Herr Heyer aus meinem Versuch C, nach welchem 1 Molekül Aetzstrontium 2.0913 Moleküle Wasser aufgenommen hatten, auf S. 2686 den kühnen Schluss zieht, dass ich »damit selbst unzweifelhaft bewiesen hätte, dass wirklich Strontiandihydrat gebildet wird«, so muss ich die Logik für diesen Schluss Herrn Heyer überlassen. Auch ich finde es mit Herrn Heyer »unerfindlich«, dass das Finkener'sche Gutachten irgend ein Beweisstück für die Existenz eines Strontiumdihydrats enthalten soll, denn in diesem Gutachten ist an keiner einzigen Stelle davon die Rede; aber noch »unerfindlicher« ist mir die Beweisführung, nach welcher ein Dihydrat $SrO + 2 H_2O$ existiren soll, weil einmal zufällig ein Hydrat $SrO + 2^1/_{10} H_2O$ gebildet worden ist. Wäre bei meinem Versuche C das Strontiumoxyd noch länger der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt geblieben und der Versuch erst unterbrochen worden, nachdem das Hydrat etwa 2.9 oder 3.1 Moleküle Wasser aufgenommen hatte, was, wie ich inzwischen nachwiesen habe, thatsächlich der Fall ist, so wäre dies der Logik des Herrn Heyer zufolge ein Beweis dafür, dass auch ein Strontiumtrihydrat $SrO + 3 H_2O$ existirt.

In meiner Abhandlung, die Herr Heyer kritisirt, hatte ich also weder für noch gegen die Existenz eines Strontiumdihydrats irgendwelche Versuche vorgebracht und eben so wenig Herr Prof. Finkener. Auch eine noch so kühne Interpretation wird daher aus meiner Abhandlung keine Folgerungen zu ziehen vermögen, wodurch die Kritik des Herrn Heyer eine sachliche Begründung erlangte, und schon die Ueberschrift meiner Abhandlung hätte Herrn Heyer abhalten sollen eine solche Kritik zu üben. Hiernach kann ich den ersten Theil des Heyer'schen Aufsatzes und seinen durchaus unbegründeten Angriff auf mich, als erledigt ansehen.

In dem zweiten Theil seines Aufsatzes S. 2688 bespricht Herr Heyer dann die »Behandlung von Strontiumhydrat mit trockner Kohlensäure«, zum Zwecke der Ueberführung dieses Hydrats in Strontiumcarbonat unter Austreibung des Wassers. Damit kommt derselbe auf dasjenige Thema, welches allein und ausschliesslich,

Gegenstand meiner Untersuchungen und meiner Publication gewesen ist. In meiner Abhandlung handelte es sich, wie ich nochmals betone, nicht um die Frage: ob ein Dihydrat des Strontiums existirt oder nicht, sondern einzig und allein um den Nachweis, dass das Wasser in den Strontianhydraten nicht nach derjenigen analytischen Methode bestimmt werden kann, welche Herr Dr. Degener in seinem Gutachten angegeben hatte. Diese Methode, — die ich in der Folge kurzweg als Methode A. bezeichnen will —, ist S. 1974 (oben) meines Aufsatzes wörtlich angeführt und lautet:

A. »Die Wasserbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge des Pulvers 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.«

Nur **diese** und **keine andere** Methode ist durch meine und Herrn Finkener's Versuche, als eine völlig unbrauchbare bezeichnet und kritisirt worden. Nun kommt aber Herr Heyer und beschreibt S. 2688 eine völlig anders geartete Methode der Wasserbestimmung — die in der Folge als B. bezeichnet wird —, und die kurzgefasst wie folgt lautet:

B. »Auf das in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kolben befindliche Hydrat lässt man bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure einwirken und treibt erst nach 1½ Stunden das Wasser durch Erhitzen in einem Luftstrom aus.«

Diese beiden Methoden A. und B. sind so grundverschieden von einander, dass eine Verwechselung beider durchaus unzulässig ist. Die Methode A. sucht die Strontianhydrate »in der Wärme bei 110° bis 120° C.« in Carbonate überzuführen, die Methode B. dagegen bei gewöhnlicher Temperatur. Bei A. soll das Freiwerden des Hydratwassers in »der Hitze« erfolgen und genau zur selben Zeit auch die Austreibung in die Absorptionsapparate vor sich gehen; bei B. dagegen wird das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zunächst nur freigemacht und erst 1½ Stunden später ausgetrieben. Kurz es sind kaum zwei unterschiedlichere Methoden denkbar und dennoch kritisirt Herr Heyer die Schlüsse, die ich aus den Arbeiten nach der Methode A. zog, nach den Resultaten seiner Methode B. Ich muss dies Verfahren als ein durchaus unwissenschaftliches bezeichnen und als ein unzulässiges auf das Bestimmteste zurückweisen! In solcher Weise würde man begreiflich Alles, sogar Unmögliches, beweisen können! Auch Herr Dr. Degener hatte schon in einer Sitzung der chemischen Section der diesjährigen Naturforscher-Versammlung (Tageblatt S. 411) denselben Kunstgriff der Beweisführung gegen meine Arbeiten in An-

wendung gebracht, worauf ich in meiner neuen Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. XVII, S. 169 geantwortet habe, so dass ich hier der Kürze halber auf diese Antwort verweisen kann.

Indem ich hiermit meine Entgegnung an Herrn Heyer schliesse, wiederhole ich ausdrücklich:

1) dass weder ich noch Herr Prof. Finkener durch die veröffentlichten Versuche bezweckt haben, die Existenz oder Nichtexistenz eines Dihydrats des Strontiums zu beweisen;
2) dass die Versuche des Herrn Finkener sowohl als die meinigen nur dazu dienen sollten den Nachweis zu führen, dass die von Herrn Dr. Degener in seinem Gutachten beschriebene Methode A. der Wasserbestimmung — und nur diese, keine andere —, sowohl für das Monohydrat, als für alle übrigen Hydrate des Strontiums ohne Ausnahme wissenschaftlich unzulässig ist. Dass irgend eine andere Methode der Wasserbestimmung gefunden werden würde, welche analytisch zulässig ist, habe ich niemals bezweifelt, und wenn Herr Heyer jetzt als eine solche die Methode B. bezeichnet, so freue ich mich durch meinen Aufsatz die Anregung zur Auffindung einer solchen gegeben zu haben. Im Uebrigen darf ich hierbei nicht unerwähnt lassen, dass auch die Methode B. zur Abscheidung des Wassers aus den Monohydraten der alkalischen Erden und dem einfach gewässerten Baryummonohydrat $Ba(OH)_2 + 1\,aq$ unbrauchbar ist, wie aus meinen Versuchen (S. 1981 ad II) hervorgeht, dass mithin die Methode nur einen beschränkten Werth hat, insofern man gewöhnlich bei analytischen Arbeiten im Voraus nicht weiss, ob man es mit Monohydraten oder stärker gewässerten Producten zu thun hat.

---

597. C. Scheibler: Beitrag zur Kenntniss der Melitriose (Raffinose), deren Nachweis und quantitative Bestimmung neben Rohrzucker.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 8. November vom Verfasser.)

Wie ich bereits in einer früheren Mittheilung[1]) bemerkte, war ich der Erste, der auf das Vorkommen der Raffinose in den Rübenzuckern direct aufmerksam machte, indem ich vor 16 Jahren zeigte[2]), dass

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1409.

[2]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs 1870, 352.

Rübenzucker vorkommen, die bei ihrer vollständigen Analyse procentische Zahlen liefern, deren Summe über 100 hinausgeht und dass die concentrirte Lösung dieser Zucker mit starkem Alkohol eine Fällung hervorbringt, wie sie unter gleichen Umständen bei dem Rohrzucker nicht entsteht. Heute wissen wir, dass wir mittelst dieser Fällung mit Alkohol die Melitriose aus Rübenrohrzuckerproducten abscheiden und für sich rein darstellen können[1]). Vor 16 Jahren konnte ich diese Reaction leider nicht weiter verfolgen, da ich damals nur über eine kleine Zuckerprobe verfügte und es mir nicht gelang in den Besitz grösserer Mengen dieses von Magdeburg aus nach England verfrachteten Zuckers (wahrscheinlich Osmose-Zucker) zu kommen. Ich sprach damals die Vermuthung aus, dass die höhere Drehung und die Fällbarkeit durch Alkohol, welche diese Zucker zeigen, durch Dextrin bedingt sein könnte; wäre ich aber in der Lage gewesen grössere Mengen des fällbaren Körpers für sich darstellen und weiter reinigen zu können, so würde unsere nähere Kenntniss von dem Vorkommen der Melitriose in den Rübenzuckern unzweifelhaft schon vom Jahre 1870 datiren.

Der im Jahre 1876 von Loiseau in den Rübenmelassen entdeckten Raffinose wurde von diesem Forscher die richtige Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ beigelegt[2]). Im Jahre 1883 entdeckte nun Böhm in den Baumwollsamen eine Zuckerart, welche er Gossypose nannte[3]) und von welcher bald darauf Ritthausen nachwies, dass sie mit der von Johnston und von Berthelot aus der Eucalyptus-Manna dargestellten Melitose identisch und wie diese nach der Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ zusammengesetzt sei[4]). Im Jahre 1885 zeigte dann Tollens, dass man es in der Raffinose Loiseau's und der Melitose Ritthausen's mit einer und derselben Zuckerart zu thun habe[5]); er entschied sich aber auf Grund seiner Analysen und besonders wegen einer nach der Formel $C_{12}H_{21}NaO_{11}$ zusammengesetzten Natriumverbindung zunächst für die ältere Formel der Melitose $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$[6]).

Zu gleicher Zeit mit Tollens arbeitete auch ich über den Zucker aus Baumwollsamen und lehrte ein Verfahren kennen, um den gleichen Zucker aus Rübenmelassen und Rübenzuckerproducten zu gewinnen[6]), nach welchem Verfahren es dann auch von Lippmann gelang diesen

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1411.

[2]) Compt. rend. Bd. 82, 1058. Diese Berichte IX, 732.

[3]) Journal für prakt. Chem. N. F. Bd. 30, 37.

[4]) Journal für prakt. Chem. N. F. Bd. 29, 351.

[5]) Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reichs 1885, 592.

[6]) Diese Berichte XVIII, 1411.

Zucker als Bestandtheil der Rüben selbst nachzuweisen[1]), welches Vorkommen ich als ein höchst wahrscheinliches bezeichnet hatte. Aus meinen Arbeiten, insbesondere aus den Bestimmungen des Krystallwassergehalts, ging jedoch als unzweifelhaft hervor, dass dem hier in Rede stehenden Zucker die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ beigelegt werden müsse, woraus dann weiter von selbst folgt, dass auch die Melitose von Johnston und von Berthelot diese Formel erhalten muss.

Wegen der nunmehr nachgewiesenen Identität der Zucker aus Baumwollsamen, aus Rüben und Rübenzuckern und aus der Eucalyptus-Manna scheint es nun geboten die Bezeichnungen Gossypose, Raffinose und den barbarischen Namen Pluszucker aufzugeben und dafür die ältere Bezeichnung Melitose zwar beizubehalten, dieselbe aber, nach dem von mir vorgeschlagenen Nomenklatur-Princip[2]) in Melitriose zu verändern, welchen Namen ich hier und in der Folge ausschliesslich benutzen werde[3]).

Dass die krystallisirte Melitriose 15.15 pCt. Krystallwasser enthält, wie die Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ verlangt, besitzt, und nicht 13.64 pCt., wie die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ fordert, dafür sind seit meiner letzten Publication weitere Beweise in meinem Laboratorium erbracht worden. Man kann diese Wasserbestimmungen in 2 bis 3 Stunden ausführen, wenn man die krystallisirte Melitriose im luftverdünnten Raume trocknet. Zu dem Ende bringt man sie in eine Liebig'sche Trockenröhre, die man in ein Wasserbad einsenkt, welches zunächst nur auf 70 bis 80° C. erhitzt ist. Man setzt alsdann die Trockenröhre einerseits mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe in Verbindung, während man andererseits kleine Luftmengen, welche innerhalb einer mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Waschflasche aus einer capillaren Spitze austreten, über die erhitzte Substanz leitet. Wenn man solcherweise eine Stunde lang bei 70 bis 80° C. getrocknet hat, so ist so viel Wasser aus der Substanz entfernt, dass diese nun bei steigender Temperatur nicht mehr schmilzt, worauf man nunmehr das

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3087.

[2]) Diese Berichte XVIII, 646.

[3]) In der neuen zweiten Auflage des Handbuchs der organischen Chemie von Beilstein ist S. 855 der Melitriose bereits die richtige Formel zuertheilt; leider hat der Verfasser jedoch die Bezeichnung »Raffinose« für diesen Zucker gewählt, indem er diese in fettem Druck voranstellt. Ich kann diese Wahl um so weniger glücklich finden, als der Name Raffinose von der Voraussetzung ausgeht, als bilde dieser Zucker sich während der Raffination der Rübenzucker, was durchaus nicht der Fall ist. Er findet sich bereits fertig gebildet in den Rüben und tritt beim Raffiniren anderer Zucker, z. B. des Colonialzuckers, so viel wir wissen, nicht auf.

übrige Wasser leicht durch Erhöhung der Temperatur des Wasserbades auf 100° C. völlig austreiben kann. In dieser Art durchgeführte Krystallwasserbestimmungen ergaben genau die der Formel $C_{18} H_{32} O_{16} + 5 H_2 O$ entsprechenden Wassermengen. In 4 Fällen wurden gefunden:

a) in 2.7949 g Substanz 0.4214 g $H_2 O$ = 15.08 pCt.
b) in 1.0248 g Substanz 0.1566 g $H_2 O$ = 15.26 pCt.
c) in 3.2768 g Substanz 0.4964 g $H_2 O$ = 15.15 pCt.
d) in 5.5586 g Substanz 0.8464 g $H_2 O$ = 15.23 pCt.

Die durch Trocknen entwässerte Melitriose schmilzt bei 118 bis 119° C. Sie ist sehr hygroskopisch und nimmt beim Verweilen in feuchter Luft das verlorene Wasser allmählig und wie es scheint fast vollständig wieder auf. So hatte z. B. eine Probe nach 4 Tagen bereits wieder 13.34 pCt. Wasser aufgenommen.

Die Melitriose findet sich in nicht unerheblichen Mengen in den Producten der Rübensaftverarbeitung. Da sie aber in Wasser weit löslicher als der gewöhnliche Rohrzucker ist, so findet sie sich vorwiegend in der letzten Mutterlauge der Rübenverarbeitung, in der Melasse. Daher sind es die nach den verschiedenen Melasseentzuckerungs-Methoden (Osmose, Elution, Fällungsverfahren, Bistrontiumverfahren, Steffen'sches Ausscheidungsverfahren) gewonnenen Zucker, welchen mehr oder weniger Melitriose innewohnt. Die Melitriose scheint mit dem Rohrzucker bestimmte Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen einzugehen, in Folge dessen die melitriosehaltigen Rübenzucker einen eigenthümlichen Krystallhabitus zeigen, der sie leicht als solche verräth und der dem Fabrikanten höchst unerwünscht ist, weil derartige Zucker am Markte nur sehr ungern gekauft und mit 1 bis 2 Mark pro Centner niedriger bezahlt werden. Und dies mit Recht, denn die nach Polarisation gekauften Zucker haben, weil die Melitriose weit stärker als der Rohrzucker dreht, nicht allein keinen der Polarisation entsprechenden Zuckergehalt, sondern sie liefern bei der Raffination auch eine weit geringere Ausbeute an weisser Waare, weil die leichtlösliche Melitriose in die Raffineriesyrupe wandert.

Nur die Producte der Melassenverarbeitung nach dem Monostrontiumverfahren (D. R. P. No. 22000)[1]) sind völlig frei von Melitriose; sie bestehen nur aus reinem Rohrzucker, weil die Melitriose bei gewöhnlicher Temperatur mit Strontium keine un- oder schwerlösliche Verbindung eingeht.

Seitdem man die Thatsache kennt, dass die nach den oben genannten Verfahrungsweisen aus Melasse gewonnenen Zucker mehr oder

---

[1]) Man sehe »Neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie« Bd. X, S. 143 Bd. VIX, S. 1 und 13.

weniger mit Melitriose verunreinigt sind, ist das Verlangen laut geworden, eine analytische Methode kennen zu lernen, um die Melitriose neben Rohrzucker zu bestimmen. In den letzten Monaten sind nun in meinem Laboratorium Untersuchungen im Gange, welche nicht allein zu einer solchen Methode geführt haben, sondern welche auch einen Weg zeigten zur bequemen Gewinnung[1]) grösserer Mengen von Melitriose aus den Producten der Rüben. Ich habe nämlich in dem absoluten Methylalkohol ein Lösungsmittel kennen lernen, welches Melitriose ziemlich leicht, dagegen Rohrzucker fast gar nicht löst.[2]) Nach approximativen Versuchen lösen 100 ccm käuflichen, absoluten Methylalkohols bei gewöhnlicher Temperatur 9½ g Melitriose, während dieselbe Menge dieses Lösungsmittels nur etwa 0.4 g Rohrzucker löst. Die hierbei angewandte Melitriose war vorher entwässert.

Anfangs September d. J. erhielt ich aus einer Fabrik, welche nach dem Steffens'schen Ausscheidungsverfahren direct Melasse verarbeitet, grössere Mengen von I und II Product, sowie Ablaufsyrup von letzterem. Aus den krystallisirten Producten habe ich, nachdem sie völlig ausgetrocknet waren, mit käuflichem, absolutem Methylalkohol beträchtliche Mengen Melitriose extrahiren und letztere für sich gewinnen können. Mit ein paar Litern Holzgeist kann man grosse Quantitäten von Melitriose abscheiden, indem man denselben durch Abdestilliren aus der gewonnenen Lösung und dem restirenden gewaschenen Zucker immer wieder gewinnt und auf frische Portionen des getrockneten Zuckers von neuem einwirken lässt. Die syrupösen Rückstände, welche bei der Destillation der gewonnenen Lösung hinterbleiben, löst man in wenig Wasser und gewinnt daraus durch Behandeln mit gewöhnlichem Aethylalkohol in der bereits früher (a. a. O.) beschriebenen Weise Melitriose in schönen Krystallen.

Die Differenz der Löslichkeit der Melitriose und der Saccharodiose in Methylalkohol lässt sich aber auch zu einem Verfahren der analytischen Bestimmung beider Zuckerarten neben einander benutzen. Mit der Ausbildung eines solchen Verfahrens bin ich zur Zeit beschäftigt und indem ich mir die Publikation meiner näheren Arbeiten in dieser Richtung vorbehalte, will ich für jetzt nur diejenige Arbeitsweise kurz andeuten, welche unter den verschiedenen hier möglichen Methoden als die einfachste erscheint. Diese Arbeitsweise besteht kurz ausgedrückt darin, dass man absoluten, oder nahezu absoluten Methylalkohol durch längere Berührung mit reinem Rohr-

---

[1]) Weit bequemer als das früher von mir in Diesen Berichten XVIII, 1411. beschriebene Verfahren.

[2]) Es wurden auch andere Lösungsmittel, wie: Aether, Benzol, Chloroform, Amylalkohol, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff etc. benutzt, jedoch mit negativem Erfolg.

zucker bei gewöhnlicher Temperatur mit diesem Zucker vollkommen sättigt, die Rechtsdrehung der erhaltenen Lösung feststellt und dann den zu untersuchenden melitriosehaltenden Zucker mit einer abgemessenen Menge dieser Lösung behandelt, die Lösung nach längerer Zeit der Berührung mit letzterem und nach öfterem Schütteln, ebenfalls bei derselben Zimmertemperatur, abfiltrirt und abermals deren Rechtsdrehung durch Polarisation feststellt. Die Differenz beider Drehungen dieser Lösung vor und nach der Behandlung des zu untersuchenden Zuckers ist dann ein Maass für die Menge der vorhandenen Melitriose. Nothwendig ist hierbei nur, dass man die melitriosehaltigen Zuckerproben vor ihrer Auslaugung völlig austrocknet, um alles Wasser zu entfernen, welches den Methylalkohol verdünnen und die Lösungsfähigkeit desselben für gewöhnlichen Rohrzucker vergrössern würde.

Der als Lösungsmittel benutzte, mit Zucker gesättigte Methylalkohol wird am besten in einer grösseren, zu vielen Versuchen ausreichenden Quantität vorräthig gehalten; in die Lösung hängt man zweckmässig mittelst Bindfaden einige Candiskrystalle so hinein, dass diese an der Oberfläche schweben. Hierdurch wird erzielt, dass der Methylalkohol auch bei Temparaturschwankungen mit Zucker gesättigt bleibt. Im Uebrigen empfiehlt es sich in der Praxis bei den täglichen Melitriosebestimmungen vorher jedesmal die anzuwendende Reactionsflüssigkeit für sich zu polarisiren, um so gleichsam den Tagestiter derselben festzustellen.

Um das Gesagte an einem Beispiel zu erläutern, sei angenommen, dass der zuckergesättigte Methylalkohol für sich am Polarimeter Soleil-Scheibler + 1.7 im 200 mm Rohr drehe. Man habe nun ferner 50 g (oder eine beliebige andere Menge) des zu untersuchenden Zuckers in einem geräumigen Glaskolben im luftverdünnten Raum, wie oben angegeben, völlig ausgetrocknet [1]). Nach beendigter Trocknung und völligem Erkalten bringt man nun 100 ccm Normalmethylalkohollösung in den Kolben, verschliesst denselben und lässt die Lösung unter häufigem Umschütteln längere Zeit einwirken. Gesetzt dieselbe zeige nunmehr eine Drehung von + 17.5° im 200 mm Rohr, so würde die durch Aufnahme von Melitriose bewirkte Mehrdrehung $17.5 - 1.7 = 15.8^0$ sein und da, unter der Annahme von $[\alpha]_D = +104$ für Melitriose 1^0 Soleil-Scheibler = 0.1662 g Melitriose ist, so würden $15.8 \times 0.1662 = 2.626$ g Melitriose in obigem 50 g des untersuchten Zuckers, oder 5.25 pCt. Melitriose vorhanden gewesen sein.

Ich habe dieses Beispiel hier nur gewählt, um das Princip einer der vielen möglichen Methoden der Untersuchung und zwar diejenige,

---

[1]) Man kann in der Praxis hiermit gleichzeitig eine quantitative Wasserbestimmung verbinden.

welche mir als die einfachste erscheint, vorläufig anzudeuten. Ich bin mir sehr wohl bewusst, dass zu einer genaueren Aus- und Durchbildung der Methode für die Praxis noch zahlreiche grundlegende Arbeiten durchzuführen sind. So z. B. ist der Einfluss der Volumvergrösserung, welche die in Anwendung kommende Methylalkohol-Normallösung (hier 100 ccm) durch die Aufnahme von Melitriose erfährt, in Rechnung zu setzen; es ist ferner festzustellen, ob die specifische Drehung der wasserfreien Melitriose in Methylalkohol nicht eine andere ist, als die der wasserhaltigen, welchen Einfluss invertzuckerhaltige Zuckerproben ausüben, ob die Drehung eines Gemisches von Rohrzucker und Melitriose in Methylalkohol gleich der Summe der einzelnen Drehungen beider Körper ist und dergleichen mehr. Kurz es sind zahlreiche zeitraubende Arbeiten auszuführen, vielleicht auch Correctionstabellen zu entwerfen, um zu einer allgemein anwendbaren und praktisch verwerthbaren Methode zu gelangen, über die ich aber trotzdem hoffe bald ausführlich berichten zu können, da ich die Arbeiten ohne Unterbrechung fortzusetzen gedenke.

---

598. W. Müller-Erzbach: Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Nitrate und Hydroxyde).

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

Die nachstehend kurz mitgetheilten Resultate sind nach der mehrfach beschriebenen Methode [1]) durch Vergleichung der aus gleichen Gefässen in trocken gehaltene Luft verstunstenden Mengen von gebundenem und unverbundenem Wasser gefunden. Nach diesen Beobachtungen habe ich der besseren Anschaulichkeit wegen, wie in den bezüglichen früheren Mittheilungen Constitutionsformeln aufgestellt, welche sich auf die in bestimmten Stadien der Zerlegung plötzlich eintretenden Spannungsabnahmen gründen. Es ist dabei stets vorausgesetzt, dass die wasserärmere Verbindung in der wasserreicheren für sich abgesondert vorhanden ist, also ein selbstständiges Molekül bildet. Wäre das nicht der Fall und eine grössere oder die gesammte Menge des gebundenen Wassers gleichartig der wasserfreien Componente gegenübergestellt, so wäre es zunächst unerklärlich, weshalb fast überall

[1]) Wiedemann's Annalen 23, 607.

an ganz bestimmten Grenzen voller Verbindungsgewichte nach Art des Verlaufs chemischer Reactionen die Dissociation aufhört oder sprungweise abnimmt. Ausserdem aber sollte man dann erwarten, dass an den Grenzen, wenn hier eine durch nichts angezeigte Umlagerung des Gesammtmoleküls stattfinde, jedenfalls infolge der Nachwirkung der inneren Bewegung anfänglich eine stärkere Dissociation der rückständigen Verbindung sich zeigen müsste. Thatsächlich wurde aber in vielen Fällen, am phosphorsauren Natron, Eisenvitriol, Zinkvitriol, Chorcalcium, Chlorbaryum, unterschwefligsauren Natron das Gegentheil beobachtet, indem der Rückstand erst ganz allmählig anfing sich stärker zu zersetzen und die normale Dampfspannung anzunehmen. Daher erscheint mir die Annahme als die nächste, dass die Rückstände mit geringerer Dissociationsspannung für sich geschlossene, einheitliche Complexe von Molekülen bilden, welche erst durch die Spannkraft des in denselben vorhandenen Wassers, sobald der Gegendruck von anderem Wasserdampf fehlt, in ihrem Zusammenhang eine Störung erfahren und nachher sich regelmässig zerlegen. Diese Ansicht wird noch durch die Beobachtung unterstützt, dass eine nicht geringe Zahl von wasserhaltigen Salzen, z. B. Kupfervitriol, Borax, salpetersaurer Kalk, Eisenvitriol, Chlormagnesium, Chlorbaryum, welche als beständiger bekannt sind, bei der ersten Abgabe von Wasser eine den Salzresten ganz analoge Erscheinung zeigen, insofern sie erst nach längerer Einwirkung der trockenen Atmosphäre — zum Theil von mehr als einer Woche — eine merkliche Zerlegung und erst später eine gleichmässige Dampfspannung erkennen lassen. Die Salzreste haben demnach die Eigenschaft der unzersetzten Moleküle und müssen wie diese als selbstständige Verbindungsgruppen angesehen werden. Daher glaube ich nach den Veränderungen in der Dampfspannung innerhalb wasserreicherer Moleküle, die leichter zersetzbar sind, andere von geringerem Wassergehalt und grösserer Stabilität annehmen zu dürfen, und ich bringe diese Auffassung in der Zusammensetzungsformel zum Ausdruck.

Der salpetersaure Kalk, $CaN_2O_6 + 4H_2O$, verliert alles Wasser mit der relativen Spannung 0.06 bis 0.07. Eine weisse krystallinische Salzmasse, welche sich aus der wässerigen Lösung des Nitrats neben Schwefelsäure in verdünnter Luft ausschied, enthielt nur 3 Moleküle Wasser, von welchen eins mit der relativen Spannung 0.10 bis 0.11 entwich, die beiden anderen mit der geringeren von 0.04. Die Constitution dieses Salzes wäre demnach

$$\frac{CaN_2O_6 + 2H_2O}{+ H_2O.}$$

Wurde demselben ein viertes Wassermolekül zugesetzt und die Masse nachher geschmolzen, so entwich ungefähr die Hälfte des vierten

Moleküls unter der ziemlich constanten Spannung von 0.27 bis 0.36, dann fiel diese auf 0.08 bis 0.07, und noch vor der vollständigen Entfernung des vierten Wassermoleküls wurde die frühere relative Spannung 0.04 wieder erreicht. Dieses ungleiche Verhalten der verschiedenen Theile des Wassers in der vorher geschmolzenen Masse ist der beste Beweis für das Fortbestehen einer Molekülverbindung innerhalb einer Flüssigkeit, welche mit der Verbindung gleichartige Bestandtheile enthält.

Salpetersaurer Strontian, $Sr N_2 O_6 + 4 H_2 O$, liess alles Wasser unter meist recht gleichmässiger relativer Spannung — 0.61 bei 12.4° — verdunsten und veranlasst deshalb keine Unterscheidung der Wassermoleküle in der Zusammensetzungsformel.

Zinknitrat, $Zn N_2 O_6 + 6 H_2 O$, ergab für die beiden letzten Wassermoleküle die relative Spannung 0.18 bei 16.1°, welche während der Verdunstung des dritten Moleküls schnell auf 0.025 sank und dann unmerklich wurde. Das Verhalten des Wassers wird demnach durch die Formel

$$\frac{Zn N_2 O_6 + 3 H_2 O}{+ H_2 O} + 2 H_2 O$$

ausgedrückt. Graham konnte aus dem Salze durch Erhitzen bis 100° 3 Moleküle Wasser austreiben und erhielt den Rückstand $Zn N_2 O_6 + 3 H_2 O$.

Baryumhydroxyd, $Zn Ba H_2 O_2 + 8 H_2 O$, entlässt das achte Wassermolekül unter der hohen relativen Spannung 0.88 bis 0.92, dann fünf Moleküle mit der Spannung 0.18 bis 0.22, das zweite Molekül mit der Spannung 0.10 bis 0.12 und hält ein Molekül zurück, so dass die Zusammensetzungsformel die folgende ist

$$\left.\begin{matrix}\frac{Ba H_2 O_2 + H_2 O}{+ H_2 O}\\ \\ + H_2 O\end{matrix}\right| + 5 H_2 O$$

Strontiumhydroxyd $Sr H_2 O_2 + 8 H_2 O$ verliert ein Wassermolekül mit der relativen Spannung 0.73 bei 17.6°, sechs Moleküle mit der Spannung 0.27 bei 18.5°, während das letzte Molekül wie bei der Baryumverbindung zurückbleibt. Das von dem vorhergehenden etwas abweichende Verhalten dieses Hydroxyds führt demnach auf die Formel

$$\left.\begin{matrix}Sr H_2 O_2 + H_2 O\\ \\ + 6 H_2 O\end{matrix}\right| + H_2 O.$$

599. W. Müller-Erzbach: Die Dissociation des Kupfervitriols, Berichtigung einer Mittheilung von Herrn H. Lescoeur.

(Eingegangen am 15. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer von Herrn Troost der Akademie vorgelegten und in den Compt. rend. vom 21. Juni 1886 erschienenen Abhandlung folgert Herr Lescoeur in irrthümlicher und fast unbegreiflicher Weise aus einer Schlussbemerkung einer von mir citirten Arbeit (diese Berichte XVII, 1417), dass ich eine mit zunehmender Zerzetzung andauernd wachsende Dissociationsspannung für den Kupfervitriol angenommen hätte. Thatsächlich hatte ich nämlich gleich am Anfange derselben Arbeit hervorgehoben, dass von mir abweichend von Herrn Naumann constante und unter sich übereinstimmende Spannungen beobachtet wären. In der Schlussbemerkung war nur auf die beim Kupfervitriol besonders auffällige Erscheinung aufmerksam gemacht, dass selbst gepulverte Salze vielfach längere Zeit gebrauchen, bevor sie die normale Spannung annehmen, die sich später regelmässig zeigt und für welche in der Arbeit selbst 4 Beispiele angeführt waren. Hätte Herr Lescoeur ausserdem von meinen weiteren Mittheilungen über denselben Gegenstand in den Berichten der Berliner Akademie vom 16. April 1885 und in Wiedemann's Annalen 1885, XXVI Bd., S. 419 Kenntniss genommen, so würde er seine Resultate nicht als neu hingestellt, sondern sich überzeugt haben, dass die hauptsächlichsten derselben mit den von mir vorher publicirten genau übereinstimmen. Herr Lescoeur findet nämlich aus der Bestimmung der Dissociation nach der barometrischen Methode bei höheren Temperaturen die Spannungen constant für die drei Salze $CuSO_4 + 5H_2O$, $CuSO_4 + 3H_2O$ und $CuSO_4 + H_2O$, während ich diese und ausserdem noch das früher von Graham dargestellte Salz $CuSO_4 + 2H_2O$ unterschieden hatte. Kupfervitriol ist unter den zahlreichen von mir untersuchten Salzen das abnormste und das einzige, welches nach der Neubildung aus wasserfreiem Salz und Wasserdampf eine von der gewöhnlichen bedeutend abweichende Spannung zeigt. Für die letztere Modification habe ich die Zerlegung, wie ausdrücklich ausgesprochen ist (W. A. XXVI, S. 420), bis zur Verbindung $CuSO_4 + 2H_2O$ bisher nicht verfolgt, aber bei der ersten Modification fand ich nach einer gegen 5 Monate fortgesetzten Beobachtung an dieser Grenze ein Herabgehen in der Spannung auf $^1/_6$ der früheren von der Verbindung $CuSO_4 + 3H_2O$. Ein weiterer Versuch wies in einer zugeschmolzenen Glasröhre, welche neben Kupfervitriol überschüssiges entwässertes Kali enthielt, nach einem Zeitraume von 10 Monaten einen Rückstand

von $1^2/_3$ Molekülen Wasser in dem Sulfate auf, und deshalb hielt ich mich zur Aufstellung der Formel

$$\begin{matrix} CuSO_4 + H_2O \\ + H_2O \\ + 2H_2O \end{matrix} + H_2O$$

berechtigt. Nach den von Herrn Lescoeur selbst angegebenen Zahlen spricht sein erster bei 45° angestellter Versuch ebenfalls für die Unterscheidung des dritten und zweiten Wassermoleküls, während das bei dem zweiten allerdings nicht der Fall ist. Da nun nach den eigenen Angaben des Verfassers die Grenze der Versuchsfehler für seine Bestimmungen eine ziemlich weite ist, so kann ich in den angeführten Zahlen selbst in diesem Punkte eine unbedingte Abweichung nicht erkennen und muss mit der früheren Reserve auch jetzt noch an der Verbindung $CuSO_4 + 2H_2O$ festhalten. Dass die Fehlergrenze der barometrischen Methode im Vergleiche zu der von mir angewandten eine weitere ist, giebt sich in den mitgetheilten Versuchen von neuem deutlich zu erkennen. Ich selbst fand für gewöhnliche Temperatur bei dem Salze $CuSO_4 + 5H_2O$ bis $CuSO_4 + 3H_2O$ constante Werthe für die relative Spannung, welche bei der einen Modification des Salzes zwischen 0.05 und 0.04, bei der anderen zwischen 0,09 und 0.08 schwankte. Die barometrische Bestimmung ergab dagegen für die Temperatur von 45° Spannungswerthe von 30 bis 58 mm und für 78° von 233 bis 304 mm, so dass die Abweichungen nach der barometrischen Messung grösser ausfallen.

Den Grund dafür finde ich in der langsamen Aufnahme von überschüssigem Wasserdampf durch das theilweise entwässerte Salz, wie ich es in der zuerst erwähnten Arbeit ausgeführt habe. In höherer Temperatur ist dieser Fehler vielleicht geringer und daher stimmen die neuen Beobachtungen für 78° viel besser mit denen von Herrn Naumann[1]) überein, als für 9° bis 16°. So ist für 15° die Spannung der Verbindung $CuSO_4 + 5H_2O$ zu 4 mm angegeben, während Herr Naumann bis 11 mm beobachtete, aber auch wiederholt nur 1 mm, einen Werth, welcher dem aus meinen Bestimmungen sich ergebenden von 1.1 mm völlig gleichkommt.

Dass Herr Lescoeur durch seine Versuche bei höherer Temperatur dieselbe Verschiedenheit im Verhalten des gebundenen Wassers mit voller Deutlichkeit erkennen konnte, welche ich nach einer anderen

---

[1]) Anm. In 4 verschiedenen Versuchsreihen schwankten diese Beobachtungen für Temperaturen in der Nähe von 78° im Ganzen von 184 bis 281 mm, in einer Reihe allein, bei der Verwendung von gepulvertem Kupfervitriol, von 219 bis 240 mm.

Versuchsweise bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet hatte, war mir an sich von grossem Interesse, weil dadurch die von mir ausgesprochenen Folgerungen über die Constitution des Kupfervitriols eine wichtige Bestätigung erfahren.

600. Ad. Claus: Ueber die Einwirkung concentrirter, resp. rauchender Schwefelsäure auf aromatische Ketone.

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

Die in dem letzten Heft Dieser Berichte S. 2623 unter dem gleichen Titel veröffentlichte Mittheilung Krekeler's veranlasst mich, zu bemerken, dass wir ganz ähnliche Beobachtungen, wie sie über die bald zersetzende, bald sulfonirende Einwirkung der Schwefelsäure von Krekeler für die gemischten fett-aromatischen und die fetten Thiënyl-Ketone mitgetheilt sind, schon vor längerer Zeit für die wirklichen aromatischen Ketone gemacht haben. — Es war bei Gelegenheit unserer Untersuchungen »Ueber die Gewinnung von alkylirten Anthracenen aus alkylirten Diphenylketonen[1])«, dass ich Hrn. Markstahler veranlasste, Mesitylphenylketon mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, um so event. eine Wasserabspaltung zu erzielen. — Der Versuch ergab — wie schon l. c. hervorgehoben — das gewünschte Resultat nicht; vielmehr wurde in beträchtlicher Menge Benzoësäure erhalten, und Mesitylensulfonsäure[2]), die durch ihr charakteristisches Baryumsalz definirt wurde. Dieses Barytsalz krystallisirt mit 9 Molekülen Wasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{10}SO_3)_2Ba + 9H_2O$:
H_2O	22.88	23.24 pCt.
	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba$:
Ba	25.02	25.60 pCt.

Es war demnach eine Spaltung unter der Einwirkung der Schwefelsäure erfolgt, derart, dass der einfache Benzolrest mit der Carbonylgruppe des Ketons unter Bildung von Benzoësäure in Bindung geblieben, der alkylirte Benzolrest dagegen mit der Sulfongruppe zusammengetreten war. — In der Voraussicht, dass bei dieser Reaction

[1]) Claus und Elbs: Diese Berichte XVIII, 1799.

[2]) Die nähere Beschreibung befindet sich in der, im März dieses Jahres erschienenen Inaug.-Dissertation des Hrn. Markstahler: Karlsruhe, Braunsche Hofbuchdruckerei. —

der Sulfonrest an diejenige Stelle des alkylirten Benzolrestes treten würde, an welcher in dem Keton der Carbonylrest angelagert ist, schien mir die Reaction geeignet, zum Stellungsnachweis der Ketonbindung verwandt zu werden. In Gemeinschaft mit Hrn. Hartmann untersuchte ich damals ein aus Benzoylchlorid und Cymol nach der Friedel-Crafft'schen Reaction erhaltenes Phenyl-*p*-Cymylketon, und es handelte sich um die Entscheidung der Frage, ob der Eintritt des Benzoylrestes (also die Ketonbindung) in das Paracymol an der Stelle eines dem Propyl-, oder dem Methyl-Rest des Cymols benachbarten Wasserstoffatoms stattgefunden hat. — Durch etwa 3stündiges Erhitzen mit englischer Schwefelsäure auf die Temperatur des Dampfbades wird das Phenylcymylketon vollständig zerlegt in Benzoësäure und Cymol-α-Sulfonsäure — letztere charakterisirt durch das schwerlösliche, mit 3 Molekülen Wasser krystallisirende Barytsalz. Da sich nun nach den Untersuchungen von Claus und Cratz[1]) beim Sulfoniren des *p*-Cymols bei 100° C. in gesteigerter Menge die *p*-Cymyl-β-Sulfonsäure, welche die Sulfongruppe benachbart dem Propylrest enthält, bildet, bei dieser Zersetzung des genannten Ketons aber keine Spur dieser β-Sulfonsäure erhalten wird, so ist wohl kein anderer Schluss gestattet, als der, dass die, bei der zersetzenden Einwirkung der Schwefelsäure aus dieser durch ihre eigene Zersetzung entstehende Sulfongruppe dahin dirigirt wird, wo vorher die Ketonbindung statt hatte[2]). — Ich beabsichtige, um diese Gesetzmässigkeit ganz sicher zu stellen, noch weitere Versuche in diesem Sinn — zunächst mit dem *p*-Tolylphenylketon und dem *o*-Tolylphenylketon — ausführen zu lassen. — Diese Versuche werden zugleich zur Entscheidung der Frage[3]) beitragen, ob bei einseitig alkylirten Diphenylketonen regelmässig die alkylirte Seite sulfonirt wird, während der nicht alkylirte Benzolrest mit der Carbonylgruppe verbunden bleibt und also Benzoësäure bildet. — Und daran schliesst sich dann die weitere Frage an: Wenn es sich um beiderseits, aber an beiden Seiten verschieden — sei es der Zahl oder der Länge der Seitenketten nach, oder bei gleicher

---

[1]) Diese Berichte XIII, 901 und XIV, 2141.

[2]) Hartmann: Inaug.-Dissertation, Freiburg, Mai 1886. Universitäts-Buchdruckerei Lehmann.

[3]) Beiläufig sei hier erwähnt, dass auch das von Markstahler (Inaug.-Dissertat. S. 29) dargestellte Pseudocumylphenylketon, welches bei 328—329° C. (uncorr.) siedet, beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° C. in Benzoësäure und die (1. 3. 4.) Trimethylbenzol-(6)-Sulfonsäure gespalten wird. Ebenso liefert das von Elbs und Steinicke im hiesigen Laboratorium studirte α-Naphtylphenylketon Benzoësäure und allerdings β-Naphtylsulfonsäure (vergl. Diese Berichte XIX, 1966). —

Anzahl gleicher Seitenketten der Stellung nach — alkylirte Diphenylketone handelt, an welchem Phenylrest findet dann die Sulfonirung statt, und welcher bleibt mit der Carbonylgruppe verbunden und geht in die zugehörige Carbonsäure über? — Auch auf diese Frage bezügliche Versuche habe ich bereits in Angriff nehmen lassen.

Während also die alkylirten Diphenylketone beim Erhitzen mit englischer Schwefelsäure zerfallen, liefern sie beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte, oder bei Einwirkung von englischer Schwefelsäure in mässig gesteigerter Temperatur Sulfonsäuren. So ist z. B. von Hrn. Markstahler eine Mesitylphenylketonsulfonsäure dargestellt, deren Barytsalz bei der Analyse zu der Formel: $(C_{16}H_{15}O.SO_3)_2.Ba$ führte.

	Gefunden:	Berechnet:
Ba	18.52	18.70 pCt.

Ebenso hat Hr. Markstahler aus dem Pseudocumylphenylketon eine Disulfonsäure und Hr. Hartmann aus dem *p*-Cymylphenylketon ebenfalls eine Disulfonsäure erhalten; doch bedürfen diese Säuren noch der näheren Untersuchung. —

In gewisser Beziehung scheint dem Gesagten gegenüber das von Elbs und Larsen[1]) untersuchte *p*-Xylylphenylketon eine Ausnahme zu machen, insofern dasselbe beim Behandeln mit krystallisirter Schwefelsäure auf dem Wasserbad — allerdings unter theilweiser Verkohlung — nur *p*-Xylylphenylketon-Disulfonsäure liefert. Das in warzenförmigen Krystallaggregaten erhaltene Barytsalz entsprach bei der Analyse der Formel:

$(C_{15}H_{12}O.SO_3)_2Ba + 2H_2O$:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.46	6.65 pCt.
Ba	25.35	25.33 »

Doch sollen auch mit diesem Keton die Versuche, ob es nicht in *p*-Xylylsulfonsäure und Benzoësäure durch Schwefelsäure unter bestimmten Umständen gespalten werden kann, nochmals wiederholt werden. —

[1]) Diese Berichte XVII, 2348.

Freiburg, October 1886.

601. Ad. Claus und P. Küttner: Zur Kenntniss der Chinolinsulfonsäuren; Einwirkung von Brom.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

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

Die Einwirkung von Brom auf Chinolin-*o*-sulfonsäure ist schon früher von Lubavin einmal geprüft worden. Er erhielt dabei ein bei 147—150° schmelzendes Product, welches er der Analyse nach für ein Gemenge von Tribromchinolin und Tetrabromchinolin angesprochen hat, ohne jedoch die eine oder andere Verbindung in reinem Zustand isolirt zu haben.

Wenn man in eine wässrige Lösung von Chinolin-*o*-sulfonsäure, die von aussen gut abgekühlt wird, Brom tropfenweise einträgt, so wird beim Umschütteln das Brom absorbirt, indem sich in reichlicher Menge ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausscheidet; die Aufnahme des Broms findet statt, bis etwa 1 Molekül Brom auf 1 Molekül der Säure zugesetzt ist, ein weiterer Zusatz von Brom wird nicht mehr absorbirt. — Das ausgeschiedene Product giebt beim Abfiltriren und Trocknen reichlich Bromdämpfe aus, und ebenso wird beim Auswaschen mit Wasser von diesem Brom aufgenommen. In Aether, Chloroform etc. ist die Verbindung unlöslich, dagegen in heissem Alkohol, wie in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Werden diese Lösungen eingedampft, so liefern sie wesentlich wieder unveränderte Chinolin-*o*-sulfonsäure. Offenbar ist demnach diese unter der Einwirkung von Brom in der Kälte gebildete Verbindung nichts anderes als ein Additionsproduct von Brom und Chinolin-*o*-sulfonsäure, dass jedoch so wenig beständig ist, dass seine Isolirung bis jetzt nicht gelungen ist. — Unsere nächsten Versuche sollen mit dem Eester in Chloroform- resp. Aetherlösung vorgenommen werden; voraussichtlich wird aus diesen Lösungen die Gewinnung eines Bromadditionsproductes eher möglich sein.

Lässt man Brom bei Wasserbadtemperatur auf die wässrige Lösung der Chinolin-*o*-sulfonsäure einwirken, so ensteht Anfangs wie es scheint, derselbe gelbe Niederschlag des Additionsproductes; dieser löst sich aber schnell wieder zu einer klaren Flüssigkeit auf, und nach und nach ensteht nun bei fortgesetztem Erhitzen ein neuer, dunkler gefärbter, krystallinischer Niederschlag. — Um diese Reaction zu beendigen, sind auf einen Gewichtstheil Sulfosäure etwa 3 Gewichtstheile Brom nöthig, was unter Berechnung des unvermeidlichen Verlustes an Brom dem Verhältniss von 3 Molekülen Brom auf 1 Molekül Sulfonsäure entspricht. — In der gelblich gefärbten wässrigen Lösung sind nur noch sehr geringe Mengen organischer Substanz, dagegen in beträchtlicher Menge Bromwasserstoffsäure und Schwefelsäure ent-

halten. — Das ausgeschiedene Product ist im wesentlichen ein Tribromchinolin, das durch gleichzeitige Verdrängung der Sulfongruppe und Substitution zweier Wasserstoffatome durch Brom gebildet ist, entsprechend der Gleichung:

$$C_9H_6N.SO_3H + 3Br_2 = C_9H_4Br_3N + SO_3HBr + 2HBr.$$

Und eine andere Einwirkung von Brom auf die Chinolin-*o*-sulfonsäure — etwa so, dass nur die Sulfongruppe, oder nur ein Wasserstoffatom substituirt würde — scheint nach unseren Versuchen nicht zu ermöglichen zu sein.

Das Tribromchinolin wird aus der rohen Reactionsmasse am besten durch Sublimation gewonnen. Man erhält sogleich eine reinweisse dichte, filzartige, aus feinen Nädelchen bestehende Masse, während durch Umkrystallisiren aus Lösungsmitteln die anhängenden, gefärbten harzigen Verunreinigungen nur sehr langsam wegzuschaffen sind. — In Aether und heissem Alkohol lösen sich die Krystalle leicht, schwieriger in Chloroform, unlöslich sind sie in Wasser. — Aus Chloroform erhält man die besten Krystalle: feine, seideglänzende Nadeln. Von concentrirten Säuren wird das Tribromchinolin ebenfalls gelöst und fällt aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser als lockere, krystallinische Masse aus. Die reinen Krystalle schmelzen constant bei 198° C. (uncorr.) zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer langstrahlig-krystallinischen Masse erstarrt.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Br	65.35	65.57 pCt.

Salze dieses Tribromchinolins darzustellen, gelingt nicht; ja selbst das Platindoppelsalz scheint nicht existenzfähig, wenigstens blieben alle unsere unter den verschiedensten Umständen angestellten Versuche, ein solches darzustellen, erfolglos.

Auch den von Lubavin angestellten Versuch, die Einwirkung im geschlossenen Rohr auszuführen, haben wir wiederholt; dabei erhielten wir bei Anwendung von 3 Molekülen Brom auf 1 Molekül Sulfonsäure das von Lubavin beschriebene, gelbbraune Product, aus dem wir durch Auswaschen mit kaltem Chloroform leicht die braunen harzigen Producte entfernen, und dann durch Sublimation in guter Ausbeute das Tribromchinolin mit dem Schmelzpunkt 198° C. gewinnen konnten. Wendet man mehr als 3 Moleküle Brom auf 1 Molekül Säure an, so nimmt dem entsprechend die Bildung der braunen harzigen Producte zu, und dasselbe ist der Fall, wenn die Erhitzungstemperatur über 100° C. gesteigert wird. — Es scheint demnach aus der Orthosulfonsäure kein anderes definirbares Product, als das beschriebene Tribromchinolin zu erhalten zu sein; doch haben wir die Versuche,

aus dem braunen Harze ein höher gebromtes Chinolin zu isoliren, noch nicht aufgegeben.

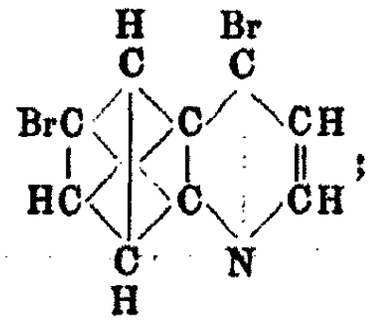
In wesentlich anderer Weise, wie bei der Orthosulfonsäure, verläuft die Einwirkung von Brom in der Kälte auf die Chinolin-*p*-sulfonsäure; trägt man 1 Molekül Brom in die kaltgehaltene wässrige Lösung von 1 Molekül Parasulfonsäure tropfenweise ein, so tritt jedesmal an der Berührungsstelle eine lebhafte Reaction ein; das Brom verschwindet sofort, und aus der anfangs entstandenen Trübung bildet sich nach einiger Zeit ein dichter, gelber Niederschlag. Da sich bei der Untersuchung der von diesem Niederschlag abfiltrirten wässrigen Lösung ergab, dass dieselbe noch etwa die Hälfte der in die Reaction eingeführten Chinolin-*p*-Sulfonsäure unverändert enthielt, so wurde der Versuch unter sonst gleichen Umständen mit 2 Molekülen Brom auf 1 Molekül Säure wiederholt. Der Verlauf der Reaction ist der gleiche, wie oben beschrieben, nur ist die Menge des unter diesen Umständen erzeugten Niederschlages eine bedeutend grössere, und in der wässrigen Lösung ist unveränderte Parasulfonsäure nicht mehr vorhanden. Das erhaltene Product aus beiden Versuchen ist genau das nämliche. Nach dem Filtriren, Auswaschen mit Wasser — wodurch keine Veränderung hervorgerufen wird — und Trocken wird durch Auflösen in concentrirten Säuren und Fällen dieser Lösungen mit Wasser aus beiden Producten leicht eine farblose, flockig krystallinische Substanz erhalten, welche beim Umkrystallisiren aus Aether farblose, lange Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 124° C. (uncorr.) liefert. Dieselben Krystalle werden auch bei der Sublimation des getrockneten Rohproductes direct erhalten. Die Analyse liess die Verbindung erkennen als ein:

Bibromchinolin $C_9 H_5 Br_2 N$.

	Gefunden	Berechnet
Br	59.35	59.23 pCt.

Wir haben dieses so gewonnene Bibromchinolin, um über die Stellung der Bromatome wenigstens bis zu einem gewissen Grad Aufschluss zu erlangen, zunächst der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und dabei eine Monobrompyridindicarbonsäure erhalten, welche allen ihren Eigenschaften nach mit der, kürzlich von mir und Collischonn (diese Berichte XIX, 2763) beschriebenen, aus Brompropylchinolinbibromid etc. erhaltenen Säure identisch ist. — Ob ausser dieser Bromchinolinsäure, wie bei der citirten Reaction, noch ein anderes Oxydationsproduct — es wäre etwa eine Oxalylbromanthranilsäure zu erwarten — entsteht, darüber haben unsere Versuche noch kein definitives Resultat ergeben. Jedenfalls aber geht aus der angeführten Thatsache hervor, dass in diesem Bibromchinolin ein Bromatom am Benzolkern und das zweite

Bromatom am Pyridinkern angelagert ist. Und zwar ist das letztere offenbar an derselben Stelle des Pyridinkernes angelagert, an welcher in dem kürzlich von mir und Collischonn beschriebenen, durch Substitution aus den Additionsproducten des Chinolins entstehenden, Monobromchinolin das Bromatom sich befindet; und das ist aller Wahrscheinlichkeit nach die γ-Stellung. Da nun ferner das die Sulfongruppe verdrängende Bromatom, den bekannten Analogien nach zu schliessen, auch an die von der Sulfongruppe eingenommen gewesene — also in unserm Fall an die Parastellung — getreten ist, so ergiebt sich für unser Bibromchinolin als mindestens sehr wahrscheinlich die folgende Structurformel:



Um diese Frage definitiv zur Entscheidung zu bringen, lasse ich die Untersuchungen über dieses Bibromchinolin fortsetzen. Zugleich habe ich das von La Coste durch directe Bromirung erhaltene Bibromchinolin[1]), für das der Schmelzpunkt zu 124°—126°C. angegeben ist, darstellen lassen, um dasselbe auf Identität mit unserer Verbindung zu prüfen; die Oxydation wird darüber in einfachster Weise Aufschluss geben.

Setzt man zu der wässrigen Lösung der Chinolin-*p*-sulfonsäure in der Kälte mehr als 2 Moleküle Brom, so wird das letztere nur sehr langsam und nur bei heftigem Schütteln des Reactionsgefässes absorbirt, und es bildet sich eine entsprechende Menge eines neuen Tribromchinolins. Das letztere ist in kaltem Aether sehr schwer löslich und kann, da das Bibromchinolin in kaltem Aether leicht löslich ist, durch dieses Lösungsmittel leicht von diesem getrennt werden. Leichter und in grösserer Menge erhält man dieses Tribromchinolin, wenn man die Chinolin-*p*-sulfonsäure bei Wasserbadtemperatur mit 3 Molekülen Brom am besten im geschlossenen Rohr zur Umsetzung bringt. Aus dem braungefärbten Rohproduct gewinnt man durch Lösen in concentrirter Säure und Fällen dieser Lösung mit Wasser und durch nachheriges Umkrystallisiren dieser Fällung aus Alkohol, oder einfacher direct durch Sublimation die reine Verbindung in seideglänzenden, langen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 170° C. (uncorr.) zeigen. — Eine Brombestimmung ergab folgende Zahl:

[1]) Diese Berichte XIV, 917.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$
Br 65.26	65.57 pCt.

Unzweifelhaft ist dieses Tribromchinolin von dem zuerst beschriebenen, aus der Chinolin-*o*-sulfonsäure erhaltenen verschieden. Ob eins von beiden mit dem von Lubavin[1]) durch directe Bromirung des Chinolins dargestellten Tribromchinolin, für das der Schmelzpunkt zu 173°—175° C. angegeben ist, identisch ist, darüber werden die Untersuchungen, die in meinem Laboratorium fortgesetzt werden, in Bälde, hoffe ich, entscheiden.

Wie die vorstehend beschriebenen Versuche gezeigt haben, dass eine Bromirung der Ortho- und Para-Sulfonsäure[2]) des Chinolins nicht ohne gleichzeitige Eliminirung der Sulfongruppe gelingt, so scheint es auch mit der Nitrirung zu stehen. — Wir haben in dieser Beziehung zunächst mit der Chinolin-*o*-sulfonsäure Versuche ausgeführt. — Weder concentrirte, rauchende Salpetersäure allein, noch auch im Gemisch mit concentrirter Schwefelsäure wirkt bei 100° C. auf diese Säure ein. Erst wenn im geschlossenen Rohr auf 160° C. erhitzt wird, tritt die Bildung einer Nitroverbindung ein. Der Röhreninhalt, welcher nach vierstündigem Erhitzen auf diese Temperatur eine hellgelbe Flüssigkeit darstellt — beim Oeffnen der Röhre zeigt sich ein bedeutender Druck — giebt beim Verdünnen mit Wasser keinen Niederschlag, wenn aber diese verdünnte Lösung mit Alkali neutralisirt wird, dann entsteht, unter Rothbraunfärben der Lösung, eine voluminöse gelbe Ausscheidung. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol liefert dieses Product feine, farblose Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 89° C. (uncorr.), die sich durch ihre Eigenschaften, sowie durch eine Stickstoffbestimmung leicht als Orthonitrochinolin erkennen liessen.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_5(NO_2)N$:
N 16.35	16.09 pCt.

In diesem Fall ist also mit aller Sicherheit nachgewiesen, dass beim Verdrängen der Sulfongruppe die eintretende Nitrogruppe an den Chinolinkern glatt in diejenige Stellung tritt, welche vorher die Sulfongruppe eingenommen hatte. — Freilich ist es hier bei der Nitrirung gelungen, einfach die Sulfongruppe durch eine Nitrogruppe zu ersetzen, ohne dass zugleich eine weitere Substitution eingetreten ist. — Auch diese Versuche werden fortgesetzt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 155, 318.

[2]) Die Chinolin-*m*-sulfonsäure lasse ich eben in grösserer Menge darstellen, um sie in gleichem Sinne auf ihre Reactionsfähigkeit untersuchen zu lassen.

Freiburg, November 1886.

602. Peter Klason: Ueber Toluoldisulfosäuren.

(Eingegangen am 9. November.)

Beim Erhitzen der Toluol-*p*-Sulfosäure mit rauchender Schwefelsäure entsteht eine und dieselbe Disulfosäure nämlich *α*-Toluoldisulfosäure (Diese Berichte XIII, 1170). Später habe ich auch Toluol-*m*-sulfosäure in Disulfosäuren übergeführt, wie in diesen Berichten (Diese Berichte XVIII, Ref. 284) kurz referirt worden ist. Da in diesem Referat nur die eine der dabei erhaltenen Disulfosäuren (die *β*-Säure) erwähnt ist, so möchte ich dieses Referat hier etwas vervollständigen, besonders da Limpricht und Richter (Diese Berichte XVIII, 2177) eine Disulfosäure neulich erhalten haben, welche sie mit der *β*-Säure identificirten. Die Säure von Limpricht kann nämlich ihren Eigenschaften nach unmöglich die *β*-Säure sein; sie ist aber identisch mit der zweiten von mir aus der *m*-Säure erhaltenen Disulfosäure.

Die Toluol-*m*-sulfosäure wurde nach von Pechmann (Ann. Chem. Pharm. 173, 202) aus *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure dargestellt. *p*-Toluidin wurde mit seinem doppelten Gewicht Schwefelsäure etwa 20 Minuten bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten und Erstarren wurde etwas Wasser zugesetzt und stark gepresst. Die erhaltenen *m*- und *o*-Säuren wurden darauf theils durch Umkrystallisationen, theils durch Abschlämmen getrennt. Man braucht übrigens nicht sehr hohes Gewicht auf die vollständige Trennung der beiden Säuren zu legen, da die Diazoverbindung der *o*-Säure in Wasser leicht, diejenige der *m*-Säure dagegen in Wasser schwer löslich ist. Es wurde nun nach von Pechmann die Toluidin-*m*-sulfosäure erst in die Diazoverbindung und diese darauf durch Kochen mit absoluten Alkohol in die Toluol-*m*-sulfosäure übergeführt. Die erhaltene Säure wurde in ihr Bleisalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisirung unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Das Bleisalz wurde nacheinander in Kaliumsalz, Chlorid und Amid übergeführt.

Toluol-*m*-sulfonamid. Da die Angaben über den Schmelzpunkt dieser Verbindung sehr divergiren und diese Verbindung am geeignetsten ist zur Charakterisirung der *m*-Säure, habe ich mich bemüht, sie in vollständig reiner Form darzustellen. Bei Verdunstung einer wässrigen Lösung setzt sich das Amid als schwach gelbgefärbtes Oel am Boden ab und hat genau die Eigenschaften, welche v. Pechmann ihm zutheilt. Wird aber das erhaltene Amid in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gereinigt und nachher ein paar Mal aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man es in prachtvollen Krystallen von monoklinen Tafeln und Octädern vom Schmelzpunkt 108°.

Die *m*-Säure wurde in folgender Weise in Disulfosäure übergeführt. Das wasserfreie Baryumsalz wurde mit dem $2^1/_2$fachen ihres Gewichtes an stark rauchender Schwefelsäure 3—4 Stunden bis etwa 180° erhitzt. Aus dem Gemisch wurden in bekannter Weise die Chloride dargestellt und diese durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, wobei nach jeder Umkrystallisation stark gepresst wurde. In dieser Weise wurde die wahrscheinlich in kleinen Mengen vorhandene Monosulfosäure entfernt. Die Chloride wurden in Baryumsalze übergeführt. Es waren in der Lösung zwei verschiedene Salze.

Erste Toluoldisulfosäure.

Baryumsalz, $C_7H_6S_2O_6Ba + H_2O$. Wird die Lösung der Baryumsalze auf dem Wasserbade verdunstet, so setzt sich ein Salz als Häutchen auf der Oberfläche der Lösung ab, welches bei genügender Dicke zu Boden sinkt und dann von einem neuen ersetzt wird. Die Verdunstung geht dabei sehr langsam vor sich. Nachdem es ein paar Mal umkrystallisirt worden ist, ist das Salz rein. Unter dem Mikroskop erscheint es als undeutliches Krystallpulver. Das Salz ist in kaltem und warmem Wasser beinahe gleich löslich. 100 Theile Wasser von 15° lösen 3.9 Theile wasserfreies Salz. Das Salz krystallisirt mit 1 Molekül Wasser, welches erst bei über 100° weggeht.

Kaliumsalz, $C_7H_6S_2O_6K_2 + H_2O$, ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in ballförmigen Krystallanwachsungen von spitzigen Prismen.

Das Chlorid ist in Aether schwer, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich und krystallisirt in glänzenden rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 96°.

Das Amid ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in mikroskopischen Prismen, Schmelzpunkt 224°.

Aus der Mutterlauge von dem *a*-toluoldisulfosauren Kalium konnte Håkausson (Diese Berichte V, 1088) eine isomere Disulfosäure darstellen mit folgenden Eigenschaften. Das Baryumsalz hat 1 Molekül Wasser, ist in kaltem und warmem Wasser schwer löslich und setzt sich bei Verdunstung seiner wässrigen Lösung als Häutchen ab. 100 Theile Wasser lösen bei 15° 8.57 Theile Salz. Das Chlorid hatte den Schmelzpunkt 94°, das Amid schmolz bei 216°. Eine Probe von diesem Baryumsalz, welche ich Herrn Håkausson verdankte, hatte genau die charakteristischen Eigenschaften, welche oben für toluoldisulfosaures Baryum aus der *m*-Säure angeführt sind. Das Chlorid aus dieser Probe schmolz bei 94.5°, das Amid bei 222°. Die Identität dieser beiden Säuren ist somit nicht zu bezweifeln. Die etwas niedrigeren Schmelzpunkte von Håkausson's Verbindungen und die etwas grössere Löslichkeit des Baryumsalzes sind leicht durch

nicht völlige Reinheit zu erklären. Die Entstehung dieses Salzes ist somit noch ein Beweis dafür, dass bei Sulfurirung von Toluol wirklich eine kleine Menge *m*-Säure entsteht.

Die zweite Säure.

Wie oben angeführt enstehen bei Sulfurirung von Toluol-*m*-sulfosäure zwei Disulfosäuren, von welchen, wie hier oben gezeigt ist, die eine identisch ist mit Håkausson's β-Disulfosäure. Die zweite Disulfosäure befindet sich in der Mutterlauge von dem β-disulfosaurm Baryum. Das Baryumsalz dieser zweiten Säure kann ohne besondere Schwierigkeit von dem β-Salz gereinigt werden, da es besonders in warmem Wasser leicht löslich ist und gut krystallisirt.

Das Baryumsalz dieser Disulfosäure krystallisirt in Prismen mit $3^1/_2$ Molekülen Wasser.

Das Kaliumsalz krystallisirt in Warzen.

Das Chlorid krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen. Schmelzpunkt 95°. Aus diesem konnte dasselbe Baryumsalz wieder erhalten werden.

Das Amid schmolz bei 214°.

In der neuesten Zeit hat Limpricht (loc. cit.) ausführliche Untersuchungen über die Toluidindisulfosäuren anstellen lassen. Durch Sulfurirung von *p*-Toluidin-*m*-sulfosäure wurde die Disulfosäure dargestellt. Diese wurde erst in die entsprechende Jodtoluoldisulfosäure übergeführt. Hieraus wurde durch Elimination von Jod die Toluoldisulfosäure erhalten. Das Baryumsalz krystallisirte in dicken Prismen mit $3^1/_2$ Molekülen Wasser, das Kaliumsalz in zu Warzen vereinigten Nadeln. Das Chlorid krystallisirte in gut ausgebildeten, soliden Prismen vom Schmelzpunkt 94°, das Amid in kurzen Prismen, welche bei 210° erweichen, bei 216° geschmolzen sind. Limpricht glaubt, dass diese Säure identisch ist mit derjenigen von Håkausson. Wie aus der Vergleichung hervorgeht, kann dieses nicht der Fall sein. Sie ist aber identisch mit der zweiten, von mir aus der *m*-Monosäure dargestellten Disulfosäure.

γ-Toluoldisulfosäure.

Senhofer (Ann. Chem. Pharm. 164, 129) stellte durch Sulfurirung von Toluol eine Disulfosäure dar, die als von der α-Säure verschieden aufgefasst wurde. Da Senhofer kein Chlorid oder Amid darstellte, bestehen die Unterschiede hauptsächlich darin, dass das Baryumsalz von Senhofer's Säure einen grösseren Wassergehalt hatte, als das entsprechende α-Salz. Diese Differenz steht aber nicht im Widerspruch mit der Identität der beiden Säuren. Wie sowohl Senhofer, wie Håkausson erwähnen, ist nur das Kaliumsalz geeignet zur Gewinnung der reinen α-Säure aus dem Rohproduct.

Das Baryumsalz von Senhofer wurde aber nicht aus der reinen Säure erhalten, sondern aus dem Rohproduct durch Fällung mit Alkohol. In dieser Weise kann es aber nicht rein erhalten werden wie schon Håkausson angegeben hat. Er machte nämlich die Beobachtung, dass wenn man die rohe α-Säure mit Baryumcarbonat sättigt und das disulfosaure Salz mit Alkohol niederschlägt, das so erhaltene Baryumsalz einen grösseren Wassergehalt hat als das reine Salz. Das Silbersalz von Senhofer hatte auch Krystallwasser, während das Silbersalz der α-Säure wasserfrei ist. Senhofer's Silbersalz, ähnlich wie sein Baryumsalz, wurde auch nicht aus der reinen Säure dargestellt. Die gelbe Farbe zeigt ohnedem, dass es nicht rein sein konnte. Um aber zu sicherer Entscheidung über die Identität oder Nichtidentität der beiden Säuren zu gelangen, habe ich die Disulfosäure genau nach Senhofer dargestellt. Wie zu erwarten, erhielt ich aus dem Kalisalz ein Chlorid mit dem Schmelzpunkt 51° und ein Amid mit dem Schmelzpunkt 185°. Die Identität von Blomstrand's und Senhofer's Säuren ist somit ohne Zweifel festgesetzt, und es existiren somit bis jetzt 5 isomere Toluoldisulfosäuren.

Lund, den 5. November 1886.

---

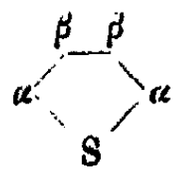
603. H. Brunswig: Ueber Derivate des Acetothiënons.

(Eingegangen am 11. November.)

Das Acetothiënons $C_4H_3S.CO.CH_3$, ist für die Darstellung zahlreicher wichtiger Thiophenverbindungen, wie α-Thiophensäure, α-Thiophenaldehyd[1]) u. s. w. das Ausgangsmaterial. Es schien am Platze diesen im hiesigen Laboratorium so oft in grosser Menge dargestellten Körper durch Darstellung seiner wichtigsten Derivate zu

---

[1]) In Bezug auf die Nomenclatur der Thiophenderivate werde ich mich von jetzt ab an das folgende Schema halten:



Zur Motivirung verweise ich auf meine, soeben in Liebig's Annalen (Bd. 236, S. 200) erschienene ausführliche Abhandlung: »Ueber die sogenannte α-Thiophensäure und ihre Beziehung zu den beiden normalen

charakterisiren. Zu diesem Zwecke wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche unternommen.

Bromacetothiënon $C_4H_3S.CH_2Br$.

Frisch destillirtes Acetothiënon wird in dem siebenfachen Gewicht trocknen Schwefelkohlenstoffs gelöst und die berechnete Menge Brom aus einem Tropftrichter hinzugelassen, während man mit Hülfe eines Kohlensäurestromes die gebildete Bromwasserstoffsäure entfernt und gleichzeitig durch die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs das Reactionsgemisch auf einer niederen Temperatur erhält. Das Brom reagirt Anfangs augenblicklich, wie an dem Verschwinden seiner Farbe und dem reichlichen Auftreten von Bromwasserstoffsäure zu erkennen ist. Hat man auch äusserlich genügend gekühlt, so scheiden sich an der Mündung des Tropftrichters und an den Gefässwänden hellgelbe Kryställchen von Bromacetothiënon ab. Schliesslich erwärmt man unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure auf dem Wasserbad so lange, bis kein Schwefelkohlenstoff und keine Bromwasserstoffsäure mehr entweichen. Man erhält ein hellgelbes Oel, welches sich jedoch bald bräunt und nach wenigen Tagen fast schwarz wird. Die Ausbeute ist eine quantitative.

Der Analyse unterworfen ergaben:

0.3377 Substanz, nach Carius behandelt, 0.3080 g Bromsilber und 0.3786 g Substanz lieferten 0,4365 Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. f. $C_4H_3S.CO.CH_2Br$
Br	38.81	39.02 pCt.
S	15.84	15.61 »

Bromacetothiënon ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schweres Oel, dessen Dampf die Schleimhäute der Augen und der Nase heftig

---

Carbonsäuren des Thiophens.« Nachdem nachgewiesen, dass die früher sogenannten α-Verbindungen keine chemische Selbstständigkeit besitzen, scheint es nicht mehr berechtigt, ihnen gegenüber, wie bisher, die normal constituirten Substitutionsproducte des Thiophens »β« und »γ« Verbindungen zu nennen. Um die früher »α« genannten Körper in Zukunft, sofern es für die Betrachtung nöthig erscheint, unzweideutig bezeichnen zu können, werde ich dieselben durch das Präfix »a« kennzeichnen.

Als Nachtrag zu der oben erwähnten Abhandlung (Liebig's Annalen, l. c.) möchte ich noch mittheilen, dass es mir jetzt auch gelungen ist, fertige α- und β-Thiophensäure (F. P. 126.5 und 136°) durch Auflösen in Wasser und langsames Auskrystallisirenlassen über Schwefelsäure zu anscheinend einheitlichen Individuen zu vereinigen, die unveränderliche Schmelzpunkte besitzen und sich durch fractionirte Krystallisation in keiner Weise verändern lassen. Aus 2 Theilen α- und 1 Theil β-Säure erhält man so eine Substanz vom constanten Schmelzpunkte 116—117° C.

Victor Meyer.

reizt. Bei der Destillation unter atmosphärischem Luftdruck zersetzt es sich; im Vacuum geht es jedoch unter gewaltsamem Stossen unzersetzt über. Mit Wasserdämpfen ist es nur spurenweise flüchtig.

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroïn. Mit alkoholischem Ammoniak giebt Acetothiënonbromid sofort eine tief blutrothe Färbung, während sich gleichzeitig Bromammonium abscheidet. Die dabei entstehenden Producte (Isoindol) waren jedoch so unerquicklicher Natur, dass von ihrer Untersuchung Abstand genommen wurde.

Oxydirt liefert das Bromacetothiënon eine bromfreie Säure vom Schmelzpunkte 126.5° (α-Thiophensäure), wodurch erwiesen ist, dass das Brom im Acetothiënon ein Wasserstoffatom der Seitenkette substituirt hat.

Acetothiënonanilid $C_4H_3SCO.CH_2NHC_6H_5$.

Mengt man gleiche Theile Bromacetothiënon und Anilin, so wird die gegenseitige Lösung von Temperaturerniedrigung begleitet, alsbald aber wird das Gemisch unter starker Erwärmung fest. Man behandelt mit heissem Wasser, um bromwasserstoffsaures Anilin zu entfernen und kocht den schwarzbraunen Rückstand einige Male mit verdünnter Salzsäure. Die erkaltete Lösung wird unter Abkühlung mit Natronlauge versetzt und der Niederschlag aus Ligroïn krystallisirt. Man erhält den Körper in Blättchen, die bei 80° schmelzen.

Eine bessere Ausbeute wird erzielt, wenn man die berechneten Mengen Bromacetothiënon und Anilin (2 Moleküle), je in wenig Alkohol gelöst, unter sehr guter Kühlung mit einander vermischt. Nach einigen Stunden scheidet sich die Base an den Gefässwänden krystallinisch aus. Man giesst in viel Wasser, entfernt dadurch das bromwasserstoffsaure Anilin und krystallisirt den ungelösten Antheil aus Ligroïn.

Der Analyse unterworfen lieferten

0.3987 g Substanz bei 8° C. B 752 mm B 22.2 ccm Stickstoff.

Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2.NH.C_6H_5$
N 6.65 pCt.	6.41 pCt.

Acetothiënonacetanilid $C_4H_3S.CH_2N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\COCH_3\end{matrix}$.

Zur Charakterisirung des Acetothiënonanilids als Imidbase wurde die Acetverbindung dargestellt. Das Anilid wirkt beim Eintragen desselben in wenig überschüssiges Acetylchlorid sogleich unter Salzsäureentwicklung ein. Nachdem man dann die Reaction durch gelindes Erwärmen am aufsteigenden Kühler zu Ende geführt, versetzt man die rückständige Masse mit Wasser, filtrirt und krystallisirt den Rückstand

aus Alkohol. Man erhält so den Körper in Form von braunen, derben Krystallen, welche bei 141.5° schmelzen.

Analyse:

0.2311 g Substanz lieferten nach Carius 0.2081 Baryumsulfat.

Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2.N\begin{matrix}C_6H_5\\COCH_3\end{matrix}$
S 12.37	12.36 pCt.

Die Substanz ist in Aether leicht, in Alkohol wenig und in Wasser gar nicht löslich.

Nitrosoacetothiënonanilid $C_4H_3S.CO.CH_2N\begin{matrix}C_6H_5\\NO\end{matrix}$.

Das Acetothiënonanilid konnte ferner durch Darstellung der Nitrosoverbindung als secundäre Base charakterisirt werden.

Acetothiënonanilid wurde in wenig absolutem Alkohol suspendirt und unter Abkühlung Salpetrigsäuregas so lange eingeleitet, bis vollständige Lösung eingetreten war. Beim Versetzen mit Wasser schied sich ein gelbbraunes Oel aus, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol wurde der Körper in derben Rhomben vom Schmelzpunkt 81° erhalten.

Analyse:

0.1032 g Substanz lieferten bei 16°C. und 735 mm Druck 10.65 ccm Gas.

Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2N\begin{matrix}C_6H_5\\NO\end{matrix}$
N 11.62	11.38 pCt.

Der Körper ist leicht in Aether und heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Wasser löslich.

Rhodanacetothiënon $C_4H_3S.CO.CH_2SCN$.

Bromacetophenon giebt, wie Dyckerhoff[1]) gezeigt hat, ein charakteristisches Rhodanid des Acetophenons, wenn man es mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium erwärmt. Auch Bromacetothiënon wirkt mit überraschender Leichtigkeit auf Rhodankalium ein und erzeugt glatt das sehr charakteristische Acetothiënonrhodanid.

Eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte alkoholische Auflösung von etwas mehr als 1 Molekül Rhodankalium wird mit 1 Molekül Bromacetothiënon versetzt. Sofort beginnt unter Abscheidung von Bromkalium die Umsetzung, welche durch Umschütteln und Erwärmen vollendet wird. Nach dem Abkühlen giesst man in Wasser;

[1]) Diese Berichte X, 119.

die anfänglich amorphe Fällung geht rasch, zumal beim Umschütteln, in einen Brei von grossen, perlmutterglänzenden Krystallblättern über. Abgesaugt und aus Aether krystallisirt, erhält man den Körper in farblosen Blättchen, welche bei 88° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.1015 g Substanz lieferten nach Dumas bei 16.5 C. und 742.5 mm B. 6.75 ccm Stickstoff.

II. 0.1318 g Substanz lieferten bei 20.0° C. und 746.5 mm Druck 8.72 ccm Gas.

0.1210 g Substanz lieferten nach Carius 0.3073 g Baryumsulfat.

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH_2SCN$
N	7.50	7.58	7.60 pCt.
S	34.88	—	34.97 »

Der Körper ist wenig in Wasser und Ligroïn löslich, ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und sehr leicht in Chloroform.

Einwirkung von Zinkstaub auf Bromacetothiënon.

Durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Bromacetothiënon mit Zinkstaub entsteht ein aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirender Körper, welcher bei 130° schmilzt.

Analyse:

0.0445 g Substanz lieferten nach Carius 0.0825 g Baryumsulfat

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.CO.CH_2.CH_2.CO.C_4H_3S$
S	25.46	25.60 pCt.

Der Körper ist in Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, wenig in Alkohol und unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Aus Mangel an Substanz konnte der Körper, welcher vielleicht eine pinakonartige Structur besitzt, nicht näher untersucht werden.

Dibromacethiënon $C_4H_3S.CO.CHBr_2$.

Das in der Seitenkette zweifach bromirte Acetothiënon wurde unter Anwendung von 2 Mol. Brom auf dieselbe Weise dargestellt, wie das einfach bromirte.

Analyse:

0.4928 g Substanz lieferten nach Carius 0.6491 g Bromsilber und 0.3961 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.CO.CHBr_2$
Br	56.05	56.34 pCt.
S	11.04	11.27 »

Dibromacetothiënon ist ein anfangs farbloses, bald sich bräunendes sehr schweres Oel, welches in einer Kältemischung zu farblosen Krystallen erstarrt und wenig über 0° schmilzt. Es riecht stechend, jedoch infolge seiner geringeren Flüchtigkeit weniger heftig als das einfach

bromirte. An der Luft erhitzt, zersetzt es sich fast vollständig: Wasserdampf verflüchtigt es nur wenig und verharzt das nicht Uebergegangene.

In Wasser und Ligroïn fast unlöslich, löst es sich leicht in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Ausser zu vorgenannten Derivaten des Bromacetothiënons gelangte ich, vom Acetothiënon selbst ausgehend, zu folgenden Körpern:

Zimmtsäurethiënylketon $C_4H_3S.CO, CH=CH.C_6H_5$.

Ebenso leicht wie mit Aceton und Acetophenon[1]) verbindet sich auch Acetothiënon mit Benzaldehyd, indem entsprechend der Gleichung: $C_4H_3S.CO.CH_3 + C_6H_5CHO - H_2O = C_4H_3S.CO.CH=CH.C_6H_5$ ein Benzylidenacetothiënon oder Zimmtsäurethiënylketon entsteht. Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man auf folgende Weise:

Ein Gemisch gleicher Moleküle Acetothiënon und Benzaldehyd wird unter guter Abkühlung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden wird die Flüssigkeit dunkel und syrupartig und ist schliesslich zu einer braunschwarzen, unansehnlichen Masse erstarrt. Man schmilzt sie dann auf dem Wasserbade, wobei alle gelöste und zum Theil angelagerte Salzsäure entweicht. Die mit Ligroïn ausgekochte Masse liefert ein Filtrat, welches beim Erkalten concentrisch gruppirte Nadeln vom Schmelzpunkte 80° ausscheidet.

Der Analyse unterworfen ergaben:

0.3854 g Substanz nach Carius behandelt 0.4196 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CH=CH.C_6H_5$
S	14.95	14.95 pCt.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol, wenig löslich in heissem Ligroïn und kaltem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Ligroïn und Wasser. Aus Aether wird er bei sehr langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in wohlausgebildeten, harten, glasglänzenden Prismen erhalten.

Dibromzimmtsäurethiënylketon, $C_4H_3S.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$.

Zur Charakterisirung des Zimmtsäurethiënylketons als ungesättigte Verbindung wurde dessen Bromadditionsproduct dargestellt.

Zimmtsäurethiënylketon wurde in Chloroform gelöst und unter Erwärmung ein Ueberschuss von Brom hinzutröpfeln gelassen, wobei

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2463.

keine Bromwasserstoffsäure auftrat. Das überschüssige Brom wurde dann nebst dem Chloroform auf dem Wasserbade verjagt; es blieb ein Körper zurück, welcher beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol krystallisirt, bildet die Verbindung farblose Blättchen vom Schmelzpunkte 157°.

Der Analyse unterworfen ergab der Körper folgende Zahlen:

0.2427 g Substanz lieferten nach Carius 0.2488 g Bromsilber und 0.1505 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_3S.CO.CHBr.CHBr.C_6H_5$
Br	42.92	42.78 pCt.
S	8.52	8.56 »

Die beschriebenen Versuche sind im Göttinger Universitätslaboratorium unter Leitung des Hrn. Privatdocenten Dr. Ludwig Gattermann ausgeführt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

604. O. Pampel und G. Schmidt: Zur Kenntniss der aromatischen Ketone.

(Eingegangen am 11. November 1886.)

Bei Anlass einer Untersuchung über aromatische Ketone, welche nicht zu dem erstrebten Ziele geführt hat und deshalb als solche nicht zur Veröffentlichung gelangt, haben wir unter Leitung des Herrn Dr. Gattermann eine Anzahl von Verbindungen dargestellt, die im Folgenden kurz beschrieben sein mögen.

Bequeme Darstellung von Phenyläthylketon (Propiophenon).

Ein Gemisch von 5 Theilen Propionylchlorid und 6 Theilen Benzol lässt man zu 5 Theilen Aluminiumchlorid, die in Schwefelkohlenstoff suspendirt sind, allmählich aus einem Tropftrichter unter häufigem Umschütteln hinzufliessen. Das Reactionsgemisch wird dann unter Kühlung in Wasser gegossen und das sich dabei abscheidende dunkle Oel mit Wasserdampf übergetrieben. Man erhält so mit guter Ausbeute das Phenyläthylketon (Propiophenon) als farbloses Oel, welches bei 210 bis 211° siedet.

Hydroxylamin und Propiophenon.

Erwärmt man Propiophenon mit salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure etwa 24 Stunden in alkoholischer

Lösung, so resultirt nach dem Verdünnen mit Wasser ein farbloses Oel, welches das Acetoxim des Propiophenons darstellt. Eine Analyse ergab:

0.1625 g Substanz gaben bei 22° und 748 mm B. 13.5 ccm N.

Ber. für $C_6H_5 . C(=NOH) . C_2H_5$		Gefunden
N	9.39	9.23 pCt.

Phenylhydrazin und Propiophenon.

Beim Erwärmen molecularer Mengen von Propiophenon, salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron erhält man das Hydrazid des Ketons als nicht erstarrendes Oel, dessen Analyse ergab:

0.2050 g Substanz gaben bei 18° und 744 mm B. 23.3 ccm N.

Ber. für $C_6H_5 . C(=N_2H . C_6H_5) . C_2H_5$		Gefunden
N	12.50	12.87 pCt.

Propiophenonbromid, $C_6H_5 . CO . C_2H_4Br$.

Zu einem Gemisch von 10 g Keton und 50 g Schwefelkohlenstoff wurden unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure 12 g Brom, in 30 g Schwefelkohlenstoff gelöst, hinzutropfen gelasssen. Ströme von Bromwasserstoff entweichen dabei und nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs bleibt das Bromid als dunkles Oel, welches die Augen heftig angreift, zurück.

Anilin und Propiophenonbromid.

Vermischt man moleculare Mengen des Bromides und Anilin in alkoholischer Lösung so scheidet sich nach kurzer Zeit das Anilid des Ketones in Form gelber, glänzender Krystalle aus, welche bei 38° schmelzen. Ihre Analyse ergab:

0.1850 g Substanz gaben bei 22° und 747 mm B. 10.2 ccm N.

Ber. für $C_6H_5 . CO . C_2H_4 . NH . C_6H_5$	Gefunden
N 6.22	6.13

Acetylchlorid erzeugt das Acetylderivat des Anilides, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 103° schmelzen.

Propiophenonrhodanid, $C_6H_5 . CO . C_2H_4 . SCN$.

Erwärmt man Propiophenonbromid mit einer alkoholischen Lösung von Rhodankalium so scheidet sich bald Bromkalium ab und nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man das Rhodanid als farbloses Oel, dessen Analyse ergab:

0.1595 g Substanz gaben bei 19° und 756 mm B. 10.2 ccm N.

Ber. für $C_6H_5 . CO . C_2H_4 . SCn$	Gefunden
N 7.33	7.31 pCt.

Naphtylmethylketon (Acetonaphton).

Diese bisher unbekannte Verbindung wurde folgendermaassen erhalten:

10 g Naphtalin wurden in wenig Ligroïn gelöst, zur Lösung 8 g Acetylchlorid zugegeben und unter Umschütteln 10 g Aluminiumchlorid in kleinen Portionen zugesetzt. Zur Vervollständigung der Reaction wurde das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfand. Das Ligroin wurde abgegossen, langsam und vorsichtig Wasser zu dem Rückstand zugesetzt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Natronlauge und Wasser gut ausgewaschen, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende braune Oel fractionirt. Bei 296—299° geht ein hellgelbes Oel über, welches nach kurzem Stehen an der Luft dunkelbraun wird.

Die Analyse dieses Oeles ergab:

0.3595 g Suhstanz gaben bei der Verbrennung mit CuO: 0.2145 g H_2O und 1.1120 g CO_2.

Ber. für $C_{10}H_7CO.CH_3$		Gefunden
C	84.70	84.33 pCt.
H	5.88	6.64 «

Hydroxylamin und Naphtylmetylketon.

Beim Erwärmen von salzsaurem Hydroxylamin mit Naphtylmethylketon in alkoholischer Lösung erhält man das Acetoxim des Ketons als schöne krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt bei 101° liegt.

Die Analyse ergab:

0.2088 g Substanz gaben bei 7° und 736 mm Druck 13 cc N.

Ber. für $C_{10}H_7.C:NOH.CH_3$		Gefunden
N	7.56	7.31 pCt.

Phenylhydrazin und Naphtymetylketon.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Keton erhält man eine krystallisirte Verbindung vom Schmelzpunkt 146°.

0.1932 g Substanz ergaben bei 5° und 739 mm Druck 17.4 cc N.

Ber. für $C_{10}H_7.C.CH_3$ ‖ $N_2H.C_6H_5$		Gefunden
N	10.77	10.71 pCt.

Einwirkung von Brom.

10g Keton wurden in 10 g trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst und 9.5g Brom langsam hinzutropfen gelassen, während man einen starken Strom von trockener Kohlensäure durch das Gemisch leitete, um die ge-

bildete Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Man erhielt so 15.2 g Bromketon, welches selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte und den charakteristischen stechenden Geruch der Bromide nur in geringem Grade besass.

Einwirkung von Anilin auf das Ketonbromid.

Mischt man alkoholische Lösungen äquivalenter Mengen des Bromides und Anilin, so resultirt das Anilid des Ketons, welches sich nach kurzem Stehen in Form gelbrother Krystalle ausschied, die in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem löslich sind und deren Schmelzpunkt bei 130° liegt. Bei längerem Stehen mit Alkohol verharzen die Krystalle vollständig.

0.2304 g Substanz ergaben 10.4 ccm N bei 15° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_{10}H_7 . CO . CH_2 . NH . C_6H_5$	Gefunden
N 5.36	5.19 pCt.

Einwirkung von Rhodankalium auf das Ketonbromid.

Vermischt man alkoholische Rhodankaliumlösung mit dem Bromid, so scheidet sich alsbald Bromkalium aus, und beim Verdünnen mit Wasser wird das Rhodanid in Form perlmutterglänzender Krystalle ausgefällt.

Die Analyse ergab:

0.1163 g Substanz ergaben bei 20° und 752 mm B 6.5 ccm N.

Ber. für $C_{10}H_7COCH_2SCn$	Gefunden
N 6.17	6.32 pCt.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

605. G. Ciamician und P. Silber: Ueber die Einwirkung des Lichtes auf eine alkoholische Nitrobenzollösung.

(Eingegangen am 12. November.)

Vor einiger Zeit hat der eine[1]) von uns die Beobachtung gemacht, dass das Chinon, in alkoholischer Lösung dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, sich in Hydrochinon und zum Theil in Chinhydron verwandelt, während der Alkohol dabei zu Aldehyd oxydirt wird. Dass die Reaction nur durch die Wirkung der Sonnenstrahlung erfolgt, wird da-

[1]) Sopra una trasformazione del chinone in idrochinone. Rendi conti della R. Accad. d. Lincei 3. Januar 1886; Gazz. Chim. ital. 16, 111; im Auszuge auch diese Berichte XIX, 551.

durch bewiesen, dass man eine alkoholische Chinonlösung lange Zeit im Dunkeln aufbewahren kann, ohne dass eine Umsetzung im genannten Sinne erfolge. Die auf diese Weise ermittelte reducirende Wirkung des Alkohols im Sonnenlichte, forderte zu weiteren Versuchen auf, die wir auch im verflossenen Sommer anzustellen nicht ermangelt haben.

Während dieser Zeit hat jedoch Hr. Klinger[1]) über ähnliche Versuche berichtet, die mit dem oben erwähnten und mit unseren weiteren Erfahrungen in vollkommener Uebereinstimmung stehen. Da sich Hr. Klinger die weitere Fortsetzung dieser Untersuchungen vorbehalten hat, so wollen wir hier nur über den durch die Aufschrift dieser Mittheilung angedeuteten Versuch kurz berichten und von einer weiteren Verfolgung dieser Studien vor der Hand Abstand nehmen.

Eine alkoholische Nitrobenzollösung hatte sich während einer 5—6monatlichen Insolation stark gebräunt und eine schwach saure Reaction angenommen. Beim Verdampfen einer kleinen Probe der Flüssigkeit hinterblieb ein Rückstand, der namentlich beim Versetzen mit Kali einen deutlichen anilin- und chinolinartigen Geruch wahrnehmen liess. Die ganze Flüssigkeit wurde daher mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und abdestillirt. In den ersten Antheilen des überdestillirenden Alkohols konnte die Gegenwart von Aldehyd nachgewiesen werden. Aus den später übergehenden Fractionen liess sich das Nitrobenzol fast vollständig wieder gewinnen. Die Reduction war somit nur sehr wenig fortgeschritten.

Die rückständige, vom Nitrobenzol befreite Lösung wurde nun alkalisch gemacht und im Dampfstrome destillirt. Das wässrige Destillat enthielt einige Tropfen einer schweren, öligen Base, hatte deutlich alkalische Reaction, und es konnte darin die Gegenwart von Anilin leicht nachgewiesen werden. Ausserdem war aber sicher eine Base von chinolinartigem Geruch enthalten, zu deren Feststellung jedoch die Menge des erhaltenen Products nicht ausreichte.

Die Bildung eines Chinolinderivates hätte in diesem Falle nichts Befremdendes an sich, und es könnte sich z. B. Chinaldin nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 N O_2 + 2 C_2 H_6 O = C_{10} H_9 N + 4 O H_2$$

gebildet haben.

Die Reduction des Nitrobenzols findet in dem Auftreten von Aldehyd ihre Erklärung. Wir sehen mit grossem Interesse den Resultaten der weiteren von Hrn. Klinger in Aussicht gestellten Untersuchungen entgegen.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1862 u. f. Seine früheren Versuche sind uns leider unbekannt geblieben.

Roma, Istituto Chimico, 8. November 1886.

606. V. Merz und P. Müller: »Monophenyl« und Diphenylamin aus Benzolphenol.

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

Die Ueberführung des Benzolphenols in Monophenylamin (Anilin) ist schon zu verschiedenen Zeiten das Ziel zahlreicher Versuche gewesen.

Zuerst kam wohl nur die wissenschaftliche Frage in Betracht, aber später verknüpfte sich mit dieser das Interesse der Techniker, das für die Farbenindustrie so wichtig gewordene Anilin aus einem im Preise niedrig stehenden Körper darzustellen.

Bei allen diesen Versuchen handelt es sich übrigens immer wieder um die Inwerksetzung folgender Reaction:

$$C_6H_5OH + HNH_2 = C_6H_5NH_2 + H_2O.$$

Die ersten Versuche in solcher Richtung sind, wie es scheint, in den vierziger Jahren von Laurent und Hofmann[1]) ausgegangen. Diese Chemiker erhitzten Phenol mit wässerigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren mehrere Wochen lang auf 100—300°; doch sie erhielten nicht mehr als Spuren der gewünschten Base.

Nach Berthelot[2]) liefert trockenes Phenol-Ammoniak bei 24stündigem Erhitzen auf 280, ja 350° keine irgendwie erhebliche Menge von Anilin.

Aehnliche, nur wenig erquickliche Erfahrungen machte auch Bolley[3]), als er das Phenol-Ammoniak in alkoholischer Lösung längere Zeit auf 100° erhielt. Die Ausbeute an Anilin in Form seines schwefelsauren Salzes betrug höchstens 1 Procent des angewandten Phenols.

Dusard und Bardy[4]) theilen mit, dass aus Phenol beim Erhitzen mit Salmiak und rauchender Salzsäure auf 300—320° Anilin und Diphenylamin entstehen; aber Girard und de Laire[5]) widersprechen dieser Angabe. Und bereits früher hatte Berthelot (l. c.) angegeben, dass Salmiak oder Jodammonium auf Phenol auch bei 350° noch nicht einwirken.

Merz und Weith[6]) fanden, dass Phenol durch Chlorzink-Ammoniak bei 280—300° zum Theil in Anilin und Diphenylamin übergehe, ausserdem bildete sich etwas Diphenyloxyd. Die Ausbeute an Aminen betrug hierbei, wie nachträglich erwähnt sei, ca. 20 pCt. vom Gewicht des Phenols.

---

[1]) Journal f. prakt. Chemie 32, 286.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 157, 109.
[3]) Jahresbericht f. Chemie 1870, 540.
[4]) Diese Berichte V, 215.
[5]) Ibid. V, 295.
[6]) Ibid. XIII, 1298.

Im Princip das gleiche Verfahren benutzte später Drechsel [1]), indem er Phenol mit einer Mischung von Salmiak und Zinkoxyd sehr anhaltend auf 260—300° erhitzte. Auch so entstand neben Anilin secundäres Phenylamin.

Nähere Angaben über die Ausbeutebeträge an Mono- und Diphenylamin aus dem Benzolphenol fehlen noch.

Wir haben daher eine Reihe von Versuchen vorgenommen, um die für eine ausgiebige Darstellung der obigen Amine am besten geeigneten Umstände festzustellen. Ohne Zweifel mussten die hierbei gesammelten Erfahrungen auch der Darstellung homologer Amine aus den ihnen entsprechenden Phenolen zu Gute kommen. (S. demnächst folgende Abhandlung.)

Vor allem aus belangreich für erwähnte Versuche war vermuthlich der Gebrauch von normalem, namentlich oxychlorfreiem Chlorzink-Ammoniak.

Wir verschafften uns dieses in folgender Weise: Durch käufliches, d. i. fast immer oxychloridhaltiges, und in einer Retorte eingeschmolzenes Chlorzink wurde bis zum Ueberschuss trockener Chlorwasserstoff geleitet. In ein paar Fällen war die Absorption fast null, meistens jedoch nicht unerheblich. Den überschüssigen Chlorwasserstoff haben wir später durch trockenen Wasserstoff verdrängt und dann in das geschmolzene Chlormetall ganz trockenes Ammoniak geleitet. Die Absorption ging rasch, vollständig und namentlich im Anfang unter starker Temperaturerhöhung vor sich. Als sie vollständig aufgehört hatte, wurde das Chlorzink-Ammoniak im nicht unterbrochenen Gasstrom erkalten gelassen.

So dargestelltes Chlorzink-Ammoniak bildet eine feste, harte, durchsichtige, oft etwas bräunlich gefärbte und an der Luft nicht zerfliessende Masse. Sein Ammoniakgehalt entsprach nach zwei Bestimmungen der Formel: $ZnCl_2\ (NH_3)_2$.

Bei diesen Bestimmungen wurde das Ammoniak durch kochende Natronlauge aus der Zinkverbindung entwickelt und seine Menge mittelst titrirter Säure festgestellt.

Gefunden 19.82 19.81, berechnet 20.00 pCt. Ammoniak.

Phenol und Chlorzink-Ammoniak.

Phenol wurde mit seinem doppelten Gewicht Chlorzink-Ammoniak unter Verschluss durch 40 Stunden auf 310—320° erhitzt [2]).

---

[1]) Moniteur scientifique 1882, 326.

[2]) Bei den nachfolgend erwähnten zahlreichen Versuchen in zugeschmolzenen Röhren unterlief leider gar nicht selten Explosion. Dieselbe erfolgte fast immer, obschon nicht etwa eine fortwährende Druckzunahme stattfindet, erst nach längerem Erhitzen, mehreren Stunden.

Die Versuchsröhren enthielten alsdann eine aus zwei Schichten gebildete Masse, von denen die untere, ganz dichte dunkelgrau, die obere gleichfalls compacte aber dunkelbraun und namentlich an der Oberfläche gut ersichtlich nadelig bis blättrig krystallinisch war.

An sonst freien Theilen der Rohrwandung fanden sich einzelne lange Krystallnadeln — jedenfalls noch unverändertes Phenol — und zudem wie Wasser aussehende Flüssigkeitströpfchen. Druck in den Röhren so gut wie null.

Da die Reactionsmasse am Glase sehr fest haftete, so wurde sie meistens im Rohre selbst mit verdünnter Salzsäure erwärmt und diese zeitweise erneuert, wobei eine langsame und nur theilweise Lösung stattfand. Auf der grünlich gefärbten, sauren Solution schied sich ein dunkles Oel aus, das beim Erkalten theilweise erstarrte.

Wir haben die vereinigten Auszüge sammt dem Rückstand mit Aether durchschüttelt (und bei späteren Versuchen auch unter Rückfluss mit Aether erwärmt), in welchem sich das Oel leicht löste. Alle primäre Base musste nun in der salzsauren Lösung, die secundäre dagegen und das noch unveränderte Phenol im Aether enthalten sein.

Auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak schied die zunächst von etwas dunkler, fester Substanz abfiltrirte, saure Lösung einzelne dunkle Oeltropfen aus. Die ammoniakalische Flüssigkeit wurde mit Aether extrahirt, letzterer mit Aetzkali entwässert und abdestillirt. Das rückständige basische braune Oel ging der grossen Hauptmenge nach von 182—184° über — und es ist dann gewogen worden.

Ohne Zweifel war diese Base Anilin — Carbylaminreaction und die bekannten Farbenreactionen. Auch bildete ihr Acetylderivat (mit Essigsäureanhydrid dargestellt) farblose Krystallblätter vom Schmelzpunkt 112°, ganz so wie das reine Acetanilid.

Nun der Aetherextrakt vom sauren Auszug des Rohrinhalts. Im Aether waren etliche dunkle Flocken suspendirt; sie wurden abfiltrirt, mit nicht in den Aether gerathener gleicher Substanz vereinigt, getrocknet und gewogen [1]).

Weitaus am besten bewährten sich nach verschiedentlichem Suchen ausschliesslich angewandte (von Desaga bezogene) Einschmelzröhren aus schwer flüssigem Gase.

Zur Bestimmung der relativ hohen Versuchstemperaturen dienten Quecksilberthermometer mit comprimirtem Stickstoff, welche zeitweise neu controllirt wurden.

[1]) Die trockene Substanz bildete ein dunkles, kohleartig aussehendes, in den gewöhnlichen Solventien kaum lösliches Pulver. Stark erhitzt, schmolz sie und zersetzte sich unter beträchtlichem Aufblähen und Ausstossen von gelbem Dampf.

Der Aether ist von noch unverändertem Phenol durch Lauge befreit, dann abgehoben, mit Aetzkali getrocknet und abdestillirt worden. Zurück blieb eine dunkle, zähflüssige, beim Erkalten blätterig erstarrende Masse mit blumenartigem Geruch. Dieselbe wurde, nach vorausgegangener Destillation, welche von circa 292—296° stattfand, gewogen.

Unverkennbar hatte sich Diphenylamin gebildet. Wir haben dieses Amin, behufs vollständiger Reinigung, aus seiner Lösung in Aether — Petroläther als Salzsäureverbindung gefällt, abgewaschen und dann mit Natronlauge wieder frei gemacht. Nun siedete es wie käufliches, gereinigtes Präparat von 293—294°. Auch krystallisirte eine Probe aus Petroläther in schönen, weissen Blättchen vom normalen Schmelzpunkt 54°.

Der vom salzsauren Diphenylamin getrennte Aether — Petroläther (s. o.) hinterliess eine kaum wägbare Menge ganz dunkle, bleibend zähflüssige, geranienartig riechende Substanz — vermuthlich Diphenyloxyd.

Schliesslich würde das dem ersten ätherischen Auszuge mit Lauge entzogene Phenol durch Salzsäure wieder frei gemacht, mittelst Aether isolirt, dann destillirt und gewogen.

Zwei weitere Versuche sind mit derselben Mischung von Phenol und Chlorzink-Ammoniak, auch unter Einhaltung der gleichen Operationsdauer aber bei höherer Temperatur, nämlich 320—330° und 350—360°, ausgeführt worden.

Die Reactionsmasse sah im zweiten Falle noch ungefähr so aus wie beim schon beschriebenen Versuch; im letzten Fall war sie viel dunkler gefärbt und zudem ihre Schichtenbildung nicht so gut ersichtlich.

Bei keinem dieser Versuche zeigten sich an der Rohrwand Phenolnadeln, aber um so mehr Wassertropfen. Nur der letzte Versuch brachte geringen, bleibenden Druck mit sich.

Nachfolgend sind die Ausbeuten an primärem und secundärem Phenylamin in Procenten vom Gewicht des benutzten Phenols angegeben, und dazu kommt noch die kohleartige Substanz, so wie das zurückerhaltene Phenol.

Versuchsmengen: Je 20 g Phenol und 40 g Chlorzink-Ammoniak.

Versuchsdauer: 40 Stunden.

Temperatur	315—320°	320—330°	350—360°
Anilin	24	22.5	31.5 pCt.
Diphenylamin	19.5	40.0	40.0 »
Kohleartige Substanz	1.0	0.5	10.0 »
Unverändertes Phenol	50	27.5	12.5 »

Aus diesen Versuchen ergiebt sich im Vergleiche zu früheren Erfahrungen, dass die Einwirkung des Chlorzink-Ammoniaks auf das Phenol bei Temperaturen oberhalb 300° bedeutend zunimmt. Immer entsteht neben dem primären Phenylamin auch sehr viel secundäre Base. Ungefähr 340° sind nicht zu überschreiten, weil andernfalls kohleartige Substanz in grosser Menge auftritt.

Phenol, Chlorzink-Ammoniak und Salmiak.

Zieht man die grosse Tendenz des Chlorzinks Doppelsalze zu bilden in Betracht, so lässt sich annehmen, dass zum Chlorzink-Ammoniak gefügter Salmiak dessen Reactionsvermögen auf das Phenol erhöhen wird. Auch kommt hinzu, dass ein solcher Zusatz der Bildung von Zinkoxychlorid, bei etwaiger theilweiser Zersetzung des normalen Chlorids durch entstandenes Anilin und Wasser, entgegenwirken muss.

Die zahlreichen, mit einer Mischung aus Phenol, Chlorzink-Ammoniak plus Salmiak ausgeführten Versuche haben denn auch wesentlich bessere Aminausbeuten geliefert, als die Versuche ohne Salmiak.

Um von den unter solchen Umständen erlangten Resultaten ein übersichtliches Bild zu geben, sind die Versuche tabellarisch zusammengestellt worden — und zwar geordnet: a) nach steigenden Temperaturen, und bei gleicher Temperatur, b) nach der Zeitdauer des Erhitzens, c) nach steigenden Chlorzink-Ammoniak- und Salmiakmengen.

Die Reactionsmassen hatten im Durchschnitt ungefähr dasselbe Aussehen, wie bei den ohne Salmiak ausgeführten Versuchen. Druck in den Röhren äusserst schwach oder null.

Bei Verarbeitung der Reactionsproducte diente das schon beschriebene Verfahren.

In den meisten Fällen sind wir von 20 g Phenol ausgegangen.

Die Amine wurden vor der Wägung fast immer destillirt, übrigens ihr Gewicht (wie auch schon bei den frühern Versuchen) mit 0.2 bis 0.3 g Zuschlag versehen, nämlich je nach der Grösse des benutzten Destillirkolbens und auf Grund von Controllversuchen.

Die Ausbeute an Aminen ist in Procenten vom Gewicht des Phenols angegeben.

(Vergleiche folgende Tabelle auf Seite 2906.)

Ueberblickt man obige und die ihr vorangegangene Tabelle, so lässt sich nicht verkennen, dass die Umsetzung des Phenols und Chlorzink-Ammoniaks durch mitangewandten Salmiak gefördert wird. Weiter ergiebt sich, wenigstens im Ganzen und Grossen, dass die Totalausbeute an Aminen zunimmt mit der Menge des angewandten Chlorzink-Ammoniaks und Salmiaks, so wie mit der Zeitdauer und der Höhe des Erhitzens; die ganz überwiegende Hauptreaction ist

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
Stunden	40	40	20	20	40	40	20	20	40	40	40	10	20	40
Temperatur	280 bis 300°	280 bis 300°	310 bis 320°	320 bis 330°	320 bis 330°	320 bis 340°	330°	330°	330 bis 340°	330 bis 340°	330 bis 340°	340 bis 350°	340 bis 350°	350 bis 360°
Phenol	20	20	20	20	20	20	10	10	20	20	20	20	10	10 g
Chlorzink-Ammoniak . .	40	40	40	40	40	20	40	40	10	10	20	40	20	20 g
Salmiak	4	4	4	4	4	20	4	40	10	10	20	4	2	2 g
Anilin	39.5	40	30	32.5	35	46	44	58.5	18	20	44	40	32.5	15 pCt.
Diphenylamin	23.5	27.5	40	41	42.5	26	38	14	24	27.5	40	16	40.5	25 »
Kohleartige Substanz . .	1	0.5	2	2	1.5	1.5	4	—	—	1.0	1.5	0.8	3.5	34 »
Unverändertes Phenol .	28	26	21	16	16.5	18	6	15	52	48	9	41	8.5	4 »

29062

übrigens nach 20 Stunden vollendet. Ungefähr 340—350° sind nicht zu überschreiten, weil andernfalls kohleartige Substanz in hohem Betrage entsteht.

Das Verhältniss der Anilin- und Diphenylaminmengen gestaltet sich um so mehr zu Gunsten der secundären Base, je weniger Chlorzink-Ammoniak und besonders Salmiak (also am besten O Salmiak) man anwendet, und je länger und höher man erhitzt. Stark überschüssiger Salmiak wirkt der Bildung des Diphenylamins offenbar entgegen. (Näheres hierüber später.)

Phenol, Zinkoxyd und Salmiak.

Aehnlich wie Chlorzink-Ammoniak musste auf das Phenol eine Mischung von Zinkoxyd und Salmiak wirken, aus der ja zunächst jener erste Körper, allerdings in Begleit des nicht erwünschten Wassers entstehen wird.

Auf ein derartiges Verfahren hat sich, wie bereits erwähnt wurde, Drechsel ein Patent in England ertheilen lassen.

Nach Drechsel sollen 10 Theile Phenol, 4 Theile Salmiak und 3 Theile Zinkoxyd im Autoclav während 40 Stunden auf 260—300° erhitzt werden, wobei neben Anilin auch Diphenylamin entstehe.

Wir erzielten beim genauen Einhalten dieser Vorschrift, welche übrigens auf ein Molekül Phenol nicht mehr als 0.7 Moleküle Salmiak nehmen lässt (Verhältniss des Zinkoxyds zum Salmiak dagegen wie 1 : 2 Moleküle) nur wenig befriedigende Resultate; aber bei Benutzung der drei- oder sechsfachen Zinkoxyd- und Salmiakmenge, zudem Steigerung der Temperatur auf 330—340° wurden gute Ausbeuten an Mono- und Diphenylamin erhalten.

Die bezüglichen Versuche sind in gleicher Weise wie diejenigen mit Chlorzink-Ammoniak ausgeführt worden. Auch sah der Röhreninhalt ungefähr ebenso aus, wie nach der Reaction des Phenols mit dem Chlorzink-Ammoniak. Druck in den Versuchsröhren null oder so gut wie null.

Wir verarbeiteten die Reactionsmassen auch hier nach dem früher beschriebenen Verfahren.

Nachfolgende Tabelle auf Seite 2908 zeigt die Versuchsergebnisse:

Die hier mitgetheilten Resultate bestätigen im Allgemeinen, was über die Reactionsverhältnisse des Phenols mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak, insbesondere auch über den störenden Einfluss des letzteren Salzes auf die Diphenylaminbildung gesagt wurde.

Die Mischung von Chlorzink-Ammoniak und Salmiak reagirt mit dem Benzolphenol, wie übrigens a priori anzunehmen war, etwas leichter als das Zinkoxyd-Salmiakgemisch. In der That wirkt jene bei 310° ungefähr schon so wie dieses erst bei 330°; auch begünstigt sie

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XV.	XVI.	XVII.
Stunden . .	40	40	20	40	20	20	40	40	20	20	20	40	40	40	20	40	7
Temperatur	280 bis 300°	280 bis 300°	290 bis 300°	290 bis 300°	300 bis 310°	300 bis 310°	300 bis 320°	320 bis 340°	340°	340 bis 350°	340 bis 350°	340 bis 350°	350°	340 bis 360°	350 bis 360°	350 bis 360°	390 bis 395°
Phenol . . .	40	10	20	20	20	20	20	10	20	20	20	10	20	10	20	20	10 g
Zinkoxyd . .	12	18	18	18	18	18	18	9	18	18	18	3	18	3	18	36	9 g
Salmiak . . .	16	24	30	24	30	40	30	12	40	24	24	4	24	4	24	48	12 g
Anilin	14	38	35	27	55	55	52	42	47	44	40	15	43	14	37	53.5	36 pCt.
Diphenyl-amin . . .	6	7	5	4.5	12.5	20	10	30	30	31	17	40	22	35	23.5	23	24 »
Kohleartige Substanz.	0.5	1	1	1.5	1	2	2	3	2	1.5	3.5	4	2	3.5	9	2	15.5 »
Unverändt. Phenol . .	71	46	55	48	30	16	25	16.5	12	18	27	25	20	—	14.5	11	16.5 »

in höherem Grade die Bildung von secundärem Amin und nicht anders diejenige der kohleartigen Substanz.

Phenol, Bromzink-Ammoniak und Bromammonium.

Mit etwelcher Wahrscheinlichkeit liess sich annehmen, dass das Bromzink-Ammoniak auf Phenol ungefähr ebenso einwirken würde, wie die entsprechende Chlorzinkverbindung.

Behufs Darstellung des Bromzink-Ammoniaks wurde durch käufliches geschmolzenes Bromzink bis zum völligen Ueberschuss und dann bis zum Erkalten des Reactionsproductes trockenes Ammoniak geleitet. Absorptions- und sonstige Erscheinungen glichen denen bei der Bereitung des Chlorzink-Ammoniaks.

Die Bromzinkverbindung war glasartig, durchscheinend, sehr spröde und in der Regel bräunlich gefärbt. Sie unterschied sich durch grössere Hygroscopicität wesentlich vom Chlorzink-Ammoniak.

Ammoniakgehalt der Bromzinkverbindung (analytisches Verfahren siehe beim Chlorzink-Ammoniak):

Gefunden 11.83 und 12.03, berechnet für $ZnBr_2(NH_3)_2$ 13.03 pCt. Ammoniak.

Ohne Zweifel war das käufliche Bromzink nicht frei von basischem Salz — und wir haben dem Bromzink-Ammoniak, schon um es normal zu machen, Bromammonium zugesetzt.

Der Inhalt der Versuchsröhren bestand in der Regel auch hier aus einer zweischichtigen, unten graugrünen, dichten, oben nahezu schwarzen, verflacht nadelig bis blätterig krystallinischen Masse. Durchweg reichliche Wasserbildung. Geringer Druck. Beim Oeffnen der Röhrencapillare entwich etwas mit schwach bläulicher Flamme brennbares Gas.

Versuchsresultate.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Stunden	20	20	20	20	20
Temperatur	280–290°	280–290°	290°	330–340°	330–340°
Phenol	20	20	20	20	20 g
Bromzinkammoniak . .	40	40	20	40	40 »
Bromammonium . . .	8	40	4	8	40 »
Anilin	34	39	25	30	41 pCt.
Diphenylamin	42.5	31	32.5	41	31.5 »
Kohleartige Substanz .	—	—	1.0	4	—
Unverändertes Phenol .	19.5	25	37	20	20 »

Zuzüglich sei noch einiger Versuchsergebnisse mit einem Gemenge aus

Phenol, Zinkoxyd und Bromammonium

gedacht.

Je 10 g Phenol, 9 g Zinkoxyd und 22 g Bromammonium (1 Molekül Oxyd auf 2 Moleküle Ammoniumsalz) wurden bei den Versuchen a, b und c) 40 Stunden a) auf 290°, c) auf 340°, b) 20 Stunden gleichfalls auf 340° erhitzt.

Versuchsergebnisse.

	a	b	c
Anilin	22	33	31.5 pCt.
Diphenylamin	16	30	38 »
Kohleartige Substanz . . .	1	5	3 »
Unverändertes Phenol . . .	55	22	20.5 »

Phenol, Magnesiumoxyd und Salmiak.

Interesse hatte zu erforschen, ob sich das Zinkoxyd nicht durch die wohlfeilere Magnesia ersetzen lasse.

a) Zunächst wurden 20 g Phenol mit 8.8 g Magnesiumoxyd und 24 g Salmiak 40 Stunden lang auf 340—350° erhitzt.

Der sonst homogene krystallinische Röhreninhalt war nach oben ganz dunkel, unten aber nur grau gefärbt. In der Masse selbst fand sich auch dunkles Oel vor und an den Rohrwandungen in kleinen Tropfen Wasser.

b) Wir haben den obigen Versuch bei 310—320° und mit einem Plus von 20 pCt. Salmiak, sonst übereinstimmend wiederholt. Die Reactionsmasse sah bis an hellere Färbung gleich aus.

Versuchsergebnisse.

	a	b
Anilin	45	35 pCt.
Diphenylamin	20	16 »
Kohleartige Substanz	4	1 »
Unverändertes Phenol	21	42.5 »

Wie die fast immer beobachtete Schichtenbildung in den Versuchsröhren zeigt, findet beim Erhitzen eine Entmischung der Ingredientien

statt, wodurch ihre Wechselwirkung natürlich beeinträchtigt resp. sehr verzögert werden muss.

Durch reichlichen Zusatz von nicht schmelzender, indifferenter Substanz, so von feinem, reinem Quarzsand oder ausgeglühter Kieselguhr wurde eine bleibend innige Berührung des Phenols mit den Ammoniak-Zinksalzen zu erhalten gesucht.

Der Inhalt der Versuchsröhren liess unter solchen Umständen nicht direct eigentliche Entmischung wahrnehmen, besass aber doch nicht überall die gleiche Beschaffenheit, sondern sah in seinen höheren Theilen, namentlich bei Anwendung von Kieselguhr, viel dunkler gefärbt aus als in tieferen.

Die kieselguhrhaltige Masse war durchweg locker und aus dem Versuchsrohr leicht zu entfernen, wogegen die untern Theile der sandhaltigen Masse, zweifelsohne in Folge theilweiser Entmischung, nicht unerheblich cohärirten.

Versuchsergebnisse.

1. Mit Sandzusatz.

	I.	II.
Stunden	20	10
Temperatur	320—330°	330—340°
Phenol	30	20 g
Chlorzink-Ammoniak	60	40 »
Salmiak	6	4 »
Sand	60	40 pCt.
Anilin	34	29 »
Diphenylamin	45	16 »
Unverändertes Phenol	15.5	54 »

2. Mit Kieselguhrzusatz.

	I.	II.	III.	IV.
Stunden	40	40	20	40
Temperatur	ca. 320°	ca. 320°	ca. 320°	ca. 320°
Phenol	20	20	20	20 g
Chlorzink-Ammoniak	20	40	40	40 »
Salmiak	20	20	4	4 »
Kieselguhr	5	5	5	5 »
Anilin	42	38	37.5	33 pCt.
Diphenylamin	38	41	27.5	32.5 »
Unverändertes Phenol	14	14	30	29 »

Der Einfluss des Sand- beziehungsweise Kieselguhrzusatzes auf die Ausbeute an Aminen aus dem Benzolphenol ist bei diesen Versuchen mit kleinen Mengen unerwarteter Weise nur sehr gering (vergleiche frühere Versuche).

Phenol und Salmiak allein.

Nach Berthelot (l. c.) wirkt Salmiak bei 350° so gut wie nicht auf Phenol ein.

Wir erhitzten 20 g Phenol mit 40 g Salmiak während 40 Stunden auf 330—350°. Der Röhreninhalt bildete eine krystallinische, unten fast weisse, nach oben aber dunkel werdende Masse. Wasser liess sich nicht erkennen. Druck null. Nach üblichem Verfahren konnten, aber in nur geringer, unwägbarer Menge Anilin (Geruch; Chlorkalk- und Carbylaminreaction) und Diphenylamin (Geruch; Blaufärbung der Lösung in conc. Schwefelsäure mit salpetriger Säure), nachgewiesen werden. Jedenfalls war der Reactionsbetrag bei 350° noch ganz unerheblich.

Daher ist die gleiche Phenol- Salmiakmischung bei einem zweiten Versuche 20 Stunden lang auf 370 bis 400° erhitzt worden. Der Röhreninhalt war nunmehr durch die ganze Masse völlig dunkel gefärbt. Offenbar hatte theilweise Verkohlung stattgefunden; auch machte sich der Geruch nach Salzsäure bemerkbar und liesen sich Wassertröpfchen wahrnehmen.

Versuchsergebniss.

Anilin	4.0 pCt.
Diphenylamin . . .	15.5 »
Kohleartige Substanz	14.5 »
Unverändertes Phenol	62.5 »

Phenol, Salmiak und Chlorzink.

Zum Phenol und Salmiak gesetztes Chlorzink beschleunigte die Bildung von Phenylaminen, obwohl lange nicht in vorausgesetztem Betrage.

20 g Phenol wurden mit 20 g Salmiak und 20 g Chlorzink durch 20 Stunden auf 330—350° erhitzt. Im Versuchsrohre fand sich dunkelbraunes Oel über einer weissen, krystallinischen, compacten Masse.

Erhalten:

Anilin	4 pCt.
Diphenylamin . . .	3 »
Kohlenartige Substanz	1.5 »
Unverändertes Phenol	88 »

Phenol, Salmiak und Salzsäure.

Dusard und Bardy[1]) geben an, dass Salmiak in Gegenwart von rauchender Salzsäure bei 300—320° auf Phenol unter Bildung u. a. von Diphenylamin und etwas Anilin einwirke. Girard und de Laire (l. c.) widersprechen dieser Angabe.

Phenol, Salmiak und rauchende Salzsäure, je 6, 15 und 12 Theile wirkten bei 300° und 20stündigem Erhitzen in der That noch garnicht aufeinander ein.

Als wir aber eine identische Mischung wieder 20 Stunden nun auf 320° erhitzten, fand eine geringe Reaction statt. Das erhaltene Anilin reichte gerade aus, um es durch die üblichen Reactionen zu identificiren, und auch Diphenylamin war nicht viel mehr entstanden. Ausserdem hatte sich etwas dunkele kohlige Substanz gebildet.

Die identische Wiederholung dieses Versuches lieferte so gut wie dasselbe Resultat.

Diphenylamin, Salmiak und Chlorzink-Ammoniak

Wie eine Durchsicht der Versuchsresultate mit Phenol, Chlorzink-Ammoniak und Salmiak zeigt, wirkt letzterer Körper der Bildung von Diphenylamin entgegen und so war zu vermuthen, dass aus diesem Amin selbst beim Erhitzen mit Salmiak und Chlorzink-Ammoniak Anilin entstehen würde.

10 g Diphenylamin und 20 g Salmiak wurden 20 Stunden bei 350—360° erhalten. Der krystallinische Rohrinhalt war der Hauptmenge nach weiss, nur in den höchsten Theilen etwas grau gefärbt.

Auf Anilin untersucht, lieferte er 0.5 g dieser Base. Daneben waren Spuren kohleartiger Substanz entstanden.

Bei einem zweiten Versuche wurden 20 g Diphenylamin und 20 g Salmiak mit 40 g Chlorzink-Ammoniak gleichfalls 20 Stunden wieder auf 350—360° erhitzt.

Die Verarbeitung der Reactionsmasse, welche aus einer fast weissen untern und einer blätterig krystallinischen, rothbraunen oberen Schicht bestand, brachte:

1.6 g Anilin, etwas kohleartige Substanz und 17.2 g noch unverändertes Diphenylamin.

Relativ leichter als am secundären Phenylamin vollzieht sich die Umbildung zu primärem Amin am β-Dinaphtylamin, wie von Herrn Chr. Ris[2]) übernommene Versuche darthun.

---

[1]) Jahresber. für Chemie 1872, 639.

[2]) Diese Berichte XIX, 2016.

Diphenylamin und Salzsäure.

Durch Salzsäure beim starken Erhitzen werden das β-Dinaphtylamin, β-Naphtylphenylamin und noch andere die β-Naphtylgruppe enthaltende Amine in primäre Amine und in β-Naphtol zersetzt.

Nach diesen Erfahrungen erschien angezeigt, das Verhalten auch des Diphenylamins unter solchen Umständen festzustellen.

Wir erhitzten 2.5 g käufliches, sorgfältig umkrystallisirtes Diphenylamin (Schmelzpunkt 54°) mit 5 g conc. Salzsäure 20 Stunden auf 320°.

Das Versuchsrohr enthielt ein dunkles Oel, eine feste, grünlichgraue Masse und ausserdem die ziemlich helle, wässerige Flüssigkeit. Druck im Rohr beinahe null. Auffallender Weise roch die Reactionsmasse unverkennbar nach Schwefelwasserstoff (auch durch Bleipapier nachgewiesen) — aller Wahrscheinlichkeit nach in Folge des Vorkommens von Spuren eines Thiophenderivates im doch gereinigten Diphenylamin.

Bei einem zweiten, ganz analog wie früher ausgeführten Spaltungsversuche wurden auf 5 g Diphenylamin erhalten:

Anilin	1.0 g
Phenol	0.8 »
Kohleartige Substanz .	0.2 »
Unveränd. Diphenylamin	2.2 »

Autoclavversuche.

Da die Röhren nach dem Erhitzen von Phenol mit Chlorzink-Ammoniak und Salmiak keinen oder doch so gut wie keinen Druck enthielten, so erschien um so mehr angezeigt, Versuche auch mit etwas grösseren Mengen, also in einem Autoclav und zwar mit Manometer vorzunehmen, um einmal die Ausbeute an Aminen unter derartigen Umständen und ferner den bei der normalen Versuchstemperatur herrschenden Druck kennen zu lernen.

Durch gütige Vermittelung des Herrn Dr. Bindschedler, Director bei der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, erhielten wir einen für solche Zwecke tauglichen eisernen, inwendig mit Ausnahme des Deckels emaillirten Autoclav.

Derselbe befand sich in einem, mit Thermometer versehenen Metallbade. Das Temperaturverhältniss im Metallbade und im Innern des Autoclavs wurde durch besondere Versuche ermittelt. Die Dichtung geschah wie üblich durch Bleiverschluss.

Wir erhitzten eine Mischung aus Phenol, Chlorzink-Ammoniak, Salmiak und eventuell Kochsalz oder Kieselguhr meistens in 2 — 3 Etappen 20 Stunden lang auf 310—320° (Temperatur im Autoclav selbst).

Bei 300° betrug der Druck ungefähr 15, bei 320° schon 22—25 Atmosphären. Nur ein einziges Mal beobachteten wir bei letzterer Temperatur während 1½—2 Stunden 27 Atmosphären Pression.

Nach dem Erkalten zeigte das Manometer in der Regel noch 1—1½ Atmosphären Druck und beim Oeffnen des Ventils entwich etwas Gas.

Nun die einzelnen Versuche.

I. 250 g Phenol wurden mit 500 g Chlorzink-Ammoniak und 50 g Salmiak erwähnte Zeit auf erwähnte Temperatur erhitzt.

Der Autoclavinhalt roch zugleich nach Diphenylamin und Phenol. Er bestand aus einer fast schwarzen, blätterig krystallinischen Substanz mit reichlich eingemischtem Oel und einer darunter befindlichen festen, harten, in ihren tieferen Theilen gelblichen, nach oben aber dunkel gefärbten Masse.

II. Der obige Versuch ist mit 200g Phenol sonst durchaus analog wiederholt worden. Beschaffenheit des Autoclavinhaltes ungefähr wie früher.

III. Behufs gänzlicher oder mindestens theilweiser Unterdrückung der Schichtenbildung wurden zu 100g Phenol, 200g Chlorzink-Ammoniak und 20 g Salmiak 520 g Kochsalz gesetzt. Sonst übereinstimmendes Verfahren.

Die Reactionsmasse war in der Mitte nur grau, nach aussen dunkler, dicht an der Autoclavwandung fast schwarz gefärbt; ihre unteren, besonders compacten und harten Theile zeigten blos hellgrünliche bis grünliche Färbung. Beträchtliche Entmischung offenbar.

IV. Daher wurden bei einem vierten Versuch mit 125 g Phenol, 250 g Chlorzink-Ammoniak und 50 g Salmiak statt Kochsalz 100 g ausgeglühte Kieselguhr angewandt. Alles Uebrige gleich.

Wiederum besass der Autoclavinhalt einen helleren Kern, dunklere Färbung nach den Wandungen hin, am stärksten jedoch zunächst dem Boden. Der dunkleren Färbung entsprach auch geringere Beweglichkeit. Indessen irgendwelche Schichtenbildung war nicht zu erkennen.

V. Da Kieselguhr die Wärme nur schlecht leitet, so ist der Autoclavinhalt bei einem letzten Versuche mit 150 g Phenol, 300 g Chlorzink-Ammoniak, 30 g Salmiak und 100 g Kieselguhr nach den zwei ersten Etappen des Erhitzens vollständig durchgerührt worden. Derselbe war nun gleichmässig dunkel gefärbt.

Behufs angenäherter Analyse wurden die einzelnen Reactionsmassen (eventuell unter Zusatz einer bekannten Kochsalzmenge) zerrieben, abgewogen und dann eine abgewogene Fraction auf den Versuch verwandt.

Wir benutzten hierbei entweder das schon beschriebene Verfahren oder aber das Anilin und Diphenylamin in besagter Fraction wurden, nach Zusatz von Natronlauge, mit Wasserdampf herausdestillirt und dann in üblicher Weise getrennt. Aus dem alkalischen Rückstand ist das unveränderte Phenol durch Säure frei gemacht und, nach der Destillation mit Wasserdampf, mittelst Aether isolirt worden.

Resultate der Autoclavversuche.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Anilin	14	21.5	27.5	29	28.5 pCt.
Diphenylamin	29	24.5	19	17	31.5 »
Kohleartige Substanz . .	14	15	7.5	—	— »
Unverändertes Phenol . .	37	36	41.5	—	15.5 »

An den, gegenüber den Versuchen in kleinerem Maassstabe mangelhaften Aminausbeuten ist die ungleichmässige Durchwärmung der grösseren Masse jedenfalls zum Theil schuld. Ueberraschen muss das sehr reichliche Auftreten von kohleartiger Substanz bei den Versuchen I und II mit starker Schichtenbildung.

Bei Versuch IV und mehr noch Versuch V war der Autoclavverschluss zeitweise mangelhaft und haben die Ausbeuten dadurch gelitten.

Zusammenfassung.

Benzolphenol und Chlorzink-Ammoniak liefern etwas oberhalb 300° ausgiebig Anilin und Diphenylamin. — Bei circa 350° wurden 70 pCt. vom Gewicht des Phenols an diesen Aminen erhalten.

Zum Phenol und Chlorzink-Ammoniak gefügter Salmiak veranlasst, dass die Reaction ohne Zweifel bei niedrigerer Temperatur beginnt und überhaupt noch ausgiebiger verläuft.

Im Ganzen und Grossen nehmen die Aminausbeuten zu mit dem Ueberschuss an Chlorzink-Ammoniak und Salmiak, ferner mit der Zeitdauer und innerhalb gewisser Grenzen mit der Höhe des Erhitzens.

Besonders geeignet ist eine Temperatur zu etwa 330°. Die völlig überwiegende Hauptreaction vollzieht sich in den 20 ersten Stunden. Ausbeute an Mono- und Diphenylamin bis über 80 pCt. vom Gewicht des Benzolphenols. Nebenbei entsteht etwas kohleartige Substanz. Ihre Menge wächst rasch oberhalb 340—350°, weshalb so hohe Temperaturen zu vermeiden sind.

Das Verhältniss des primären und secundären Amins gestaltet sich um so mehr zu Gunsten des letzteren je weniger Chlorzink-Ammoniak und Salmiak angewandt und zudem je länger und höher erhitzt wird.

Besondere Versuche zeigen übrigens, dass beim Erhitzen des Diphenylamins mit Salmiak oder noch besser mit Salmiak und Chlorzink-Ammoniak Anilin entsteht.

Nach Art des Chlorzink-Ammoniaks, aber im Ganzen bei gleicher Temperatur in einem etwas geringeren Betrage reagirt mit dem Benzolphenol auch eine Mischung von Zinkoxyd und Salmiak. Ueberschüssiger Salmiak hemmt selbstverständlich auch hier die Bildung des Diphenylamins.

Ungefähr gleich wirksam wie Chlorzink-Ammoniak und Chlorammonium erwiesen sich die correspondirenden Bromverbindungen.

Das Zinkoxyd lässt sich in der Mischung mit Salmiak durch Magnesia ersetzen. Doch steht die letzte Mischung in Wirksamkeit der ersten nach.

Salmiak allein reagirt mit dem Phenol bei 350° noch sehr wenig, aber recht merklich bei 400° unter Bildung von primärem und secundärem Phenylamin. — Mitangewendetes Chlorzink erhöhte das Reactionsvermögen des Salmiaks, doch weniger als erwartet wurde.

Noch sei erwähnt, dass concentrirte Salzsäure auf das Diphenylamin bei 300° nicht einwirkte, aber bei 320° einen erheblichen Theil desselben in Anilin und Phenol zersetzte.

Autoclavversuche mit Phenol, Chlorzink-Ammoniak und Salmiak ergaben nicht so gute Ausbeuten an Mono- und Diphenylamin wie die Versuche im Glasrohr. Hieran scheint die vollständigere Entmischung der Ingredientien und, bei Aufhebung dieser mit Kieselguhr, die schlechte Wärmeleitung in der Wirkung Schuld zu sein. Der Druck bei diesen Versuchen (Temperatur gegen 320°) betrug durchschnittlich 20—25 Atmosphären.

Ueber die Umwandlung von Homologen des Benzolphenols in die ihnen entsprechenden primären und secundären Amine, soll demnächst berichtet werden.

Zürich, Universitätslaboratorium.

607. St. v. Kostanecki: Ueber die Bildung von Euxanthinsäure aus dem Euxanthon mit Hülfe des thierischen Organismus.

(Eingegangen am 30. October; mitgetheilt von Hrn. A. Pinner.)

Die Euxanthinsäure, deren Magnesiumsalz bekanntlich das als Malerfarbe berühmte Jaune Indien darstellt, lässt sich, wie Spiegel[1]) gezeigt hat, mit 2 proc. Schwefelsäure auf 130—140° erhitzt, glatt in Euxanthon und Glycuronsäure spalten.

$$\underset{\text{Euxanthinsäure.}}{C_{19}H_{18}O_{11}} = \underset{\text{Euxanthon.}}{C_{13}H_8O_4} + \underset{\text{Glycuronsäure.}}{C_6H_{10}O_7}$$

Sie kann demnach als Euxanthoglycuronsäure bezeichnet werden. Während die Glycuronsäure eine ziemlich starke Säure ist, besitzt das Euxanthon die Eigenschaften eines Phenols, welches durch die Arbeiten von Salzmann und Wichelhaus[2]), sowie von Graebe und Ebrard[3]) als Dioxyderivat des Diphenylenketonoxyds erkannt worden ist. Dieser phenolartige Charakter des Euxanthons, sowie die Angaben, dass das zu seiner Darstellung dienende Jaune Indien in Indien aus thierischem Harne gewonnen wird, liessen mich auf Grund folgender Thatsachen vermuthen, dass dasselbe den Thieren zugeführt, in ihrem Organismus mit der Glycuronsäure zur Euxanthinsäure sich verbinden würde.

Vor einigen Jahren hat nämlich Schmiedeberg[4]) gezeigt, dass dem Organismus zugeführtes, oder in ihm entstandenes Phenol zum allerdings kleineren Theile als Phenylglycuronsäure ausgeschieden wird. Ganz kürzlich ergaben nun aber die Untersuchungen von Leśnik und Nencki[5]) das interessante Resultat, dass gewisse Phenole, wie die Naphtole, im Thierorganismus diese Umwandlung als Hauptreaction erleiden, und so vorwiegend als Naphtolglycuronsäuren in den Harn übergehen, dass man nur relativ kleine Mengen von Aetherschwefelsäuren der Naphtole, welche man nach Analogie mit Baumann's[6]) Feststellungen über die Umwandlung des Phenols im thierischen Organismus erwarten sollte, aus dem Harn der Versuchsthiere erhielt.

Der Versuch mit Euxanthon schien mir um so mehr Erfolg zu versprechen, als die Bildung der Glycuronsäureverbindungen überhaupt ziemlich häufig im Thierorganismus vorzugehen scheint.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1964.
[2]) Diese Berichte X, 1403.
[3]) Diese Berichte XV, 1677.
[4]) Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie XIV, 307.
[5]) Diese Berichte XIX, 1534.
[6]) Diese Berichte IX, 55.

Schmiedeberg und H. Meyer[1]), die Entdecker der Glycuronsäure, haben bei der Campherfütterung, Camphoglycuronsäure erhalten, nach Pellacani[2]) gehen Borneol und Menthol als Glycuronsäureverbindungen in den Harn über, endlich hat v. Mering[3]) die bei der Chloralfütterung auftretende Urochloralsäure gleichfalls als Glycuronsäurederivat charakterisirt.

Die angestellten Versuche bestätigten meine Vermuthung.

Das Euxanthon habe ich nach Baeyer[4]) aus Euxanthinsäure dargestellt, welche ich nach Erdmann[5]) durch Ueberführung in ihr Ammoniaksalz gereinigt hatte. Das Euxanthon wurde nach der Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure gut ausgewaschen, getrocknet, dann geschmolzen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das so gewonnene Euxanthon gab mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon ausgekocht, keine Spur Euxanthinsäure an letzteres ab, war also völlig frei von Euxanthinsäure und konnte daher zu meinen Versuchen dienen.

Als Versuchsthier benutzte ich ein Kaninchen, welchem das Euxanthon innerlich eingegeben wurde. Der gesammelte Harn, welchen das Thier übrigens ziemlich lange verhielt, wurde frisch mit ammoniakalischer Magnesiamischung gefällt, und gab dabei einen hellgelb gefärbten Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen, auf Porcellan getrocknet und mit warmer Salzsäure behandelt wurde. Der abfiltrirte und mit kaltem Wasser ausgewaschene Rückstand wurde nun mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon ausgezogen. Hierbei ging fast alles in Lösung und aus dieser konnte, genau wie es bei der Lösung von euxanthinsaurem Ammon der Fall ist, durch Uebersättigen mit festem kohlensauren Ammon das charakteristische Ammoniaksalz der Euxanthinsäure erhalten werden. Dasselbe wurde auf dem Filter gesammelt, auf Porcellan getrocknet und in wässeriger Lösung heiss mit Salzsäure versetzt. Es krystallisirten schöne Nadeln heraus, die sich sowohl dem Aussehen nach, als auch den Reagentien gegenüber vollständig wie Euxanthinsäure verhielten.

Um die Exanthinsäure als solche zu isoliren muss dieselbe schon in einiger Menge im Urin enthalten sein. Ganz geringe Mengen derselben lassen sich im Harn aber noch durch deren Rückbildung zu Exanthon erkennen. Hierzu lässt man den Harn einige Tage bis zur stattgehabten Gährung stehen, und betrachtet den gebildeten Absatz unter dem Microscop. Man erkennt alsdann leicht gelbe charak-

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie III, 422.
[2]) Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie XVII, 369.
[3]) Zeitschrift für phys. Chemie VI, 480.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 155, 258.
[5]) Journal für pract. Chemie 33, 199.

teristisch gruppirte Nadeln, welche aus durch Spaltung der Euxanthinsäure gebildetem und auskrystallisirtem Euxanthon bestehen.

Erhitzt man dann den getrockneten Bodensatz auf dem Sandbade zwischen zwei Uhrgläsern, so erhält man, auch wenn relativ wenig Euxanthon vorhanden, noch ein schönes Sublimat, welches dann weiter durch die Reaction mit Natriumamalgam[1]) als Euxanthon erkannt werden kann.

Durch die obigen Versuche ist der Nachweis geliefert, dass im thierischen Organismus in der That Euxanthon in seine Glycuronsäureverbindung, Euxanthinsäure, übergeführt wird. Es muss indessen hervorgehoben werden, dass die Menge der so gebildeten Euxanthinsäure im Verhältniss zum verfütterten Euxanthon immerhin eine geringe war.

Berlin. Organisches Laboratorium der Technischen Hochshule.

---

608. C. Liebermann: Zur Constitution der Azoopiansäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich habe zuerst[2]) geltend gemacht und Grüne[3]) hat dann mehrfache Beweise dafür beigebracht, dass die sogenannte Azoopiansäure von Prinz als das Anhydrid der *o*-Amidohemipinsäure, in welch' letztere erstere leicht überführbar ist, aufgefasst werden müsse. Der Schlussbeweis, die Rückverwandlung der *o*-Amidohemipinsäure in Azoopiansäure durch Wasserentziehung wollte uns aber nicht gelingen.

Dies ist mir nun, in Gemeinschaft mit Herrn Grüne, wenigstens insoweit geglückt, dass wir die *o*-Amidohemipinsäure in dieselbe Acetylazoopiansäure zu verwandeln vermochten, welche von Kleemann und mir[4]) durch Acetyliren der Azoopiansäure erhalten worden war.

Zu diesem Zweck ist es nur nöthig, krystallisirtes *o*-amidohemipinsaures Natron (1 Theil) mit entwässertem Natriumacetat (2 Theile) und Essigsäureanhydrid (6 Theile) einige Minuten zu kochen. Die erstarrte erkaltete Mischung wird mit viel kaltem Wasser versetzt, und die zurückbleibende Acetylazoopiansäure (Acetylorthoamidoanhydrohemipinsäure) abfiltrirt, auf Porcellan getrocknet und aus Benzol unter nachträglichem Zusatz von Ligroin umkrystallisirt.

---

[1]) Diese Berichte X, 1398.
[2]) Diese Berichte XIX, 352.
[3]) Diese Berichte XIX, 2299.
[4]) Diese Berichte XIX, 2287.

Die Verbindung erscheint dabei in den schönen, gelben, ungemein stark lichtbrechenden Nadeln von 165° Schmelzpunkt, welche Kleemann und ich früher auf anderem Wege erhielten. Die Lösungen fluoresciren schön bläulich. Bei der Analyse ergab die Substanz die Zahlen der Acetylazoopiansäure:

	Gefunden	Ber. für $C_6H(OCH_3)_2\begin{cases}CO_2H\\CO\\N.C_2H_3O\end{cases}$
C	54.81	54.35 pCt.
H	4.33	4.15 »
N	5.66	5.28 »

Die so aus *o*-Amidohemipinsäure gewonnene Acetylazoopiansäure versuchten wir nun durch Abspaltung der Acetylgruppe in Azoopiansäure überzuführen. Als hierzu die Acetylazoopiansäure kurze Zeit mit Alkali erwärmt wurde, ging sie zwar alsbald in Lösung über und beim Ansäuern der letzteren fiel auch eine der Azoopiansäure äusserlich recht ähnliche, in kaltem Wasser schwer lösliche Säure aus, die sich aber bei genauerer Untersuchung nicht als Azoopiansäure, sondern als:

Acetylorthoamidohemipinsäure,

$C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2(NHC_2H_3O) + H_2O$,

erwies. Diese Säure lässt sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol zu hübschen, farblosen Nadeln umkrystallisiren, welche ein Molekül Wasser enthalten, das sich allerdings nicht austreiben lässt, ohne dass die Substanz theilweise die weiter unten beschriebene Veränderung erleidet. Die Lösungen der Acetylorthoamidohemipinsäure fluoresciren im Gegensatz zu denen der Acetylazoopiansäure nicht; man hat hieran ein Kennzeichen für den Uebergang der letzteren in erstere Verbindung, und kann damit leicht constatiren, dass dieser Uebergang bereits bei der Auflösung der Acetylazoopiansäure in kaltem verdünntem Alkali stattfindet. Aus der Acetylazoopiansäure bildet sich die Acetylorthoamidohemipinsäure durch Wasseraufnahme seitens der anhydrisch gebundenen Orthosubstituenten nach folgender Gleichung:

$$C_6H(OCH_3)_2\begin{cases}CO_2H\\CO\\N(C_2H_3O)\end{cases} + H_2O = C_6H(OCH_3)_2\begin{cases}CO_2H\\CO_2H\\NHC_2H_3O.\end{cases}$$

Acetylorthoamidohemipinsäure wird beim Erwärmen auf 150° gelb, zwischen 160—170° zersetzt sie sich unter Schmelzen und lebhafter Gasentwickelung. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(OCH_3)_2(CO_2H)_2(NH.C_2H_3O)+H_2O$
C	48.18	47.84 pCt.
H	5.32	4.98 »

Auch längeres Erwärmen mit conc. Schwefelsäure im Wasserbade treibt aus der Acetylazoopiansäure die Acetylgruppe nicht aus. Da dieser Befund in Widerspruch mit früheren Angaben von Kleemann und mir (l. c.) stand, wonach Acetylazoopiansäure im Gegentheil leicht zersetzlich sein sollte, so habe ich, gemeinsam mit Dr. Kleemann, eine vergleichende Untersuchung des früher von uns aus Azoopiansäure mit dem jetzt auf anderem Wege erhaltenen Acetylproduct angestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass beide Verbindungen in jeder Hinsicht identisch sind, und dass auch die aus Azoopiansäure dargestellte Acetylazoopiansäure sich mit verdünntem Alkali in Acetylorthoamidohemipinsäure verwandelt. Die so gewonnene Substanz ergab bei der Analyse genau die obigen Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	48.00	47.84 pCt.
H	5.00	4.98 »
N	5.06	4.65 »

Zu unserer Angabe, dass die Acetylazoopiansäure leicht Acetyl verliere, hatte uns die an sich ganz richtige Beobachtung veranlasst, dass verdünnt alkoholische Lösungen der Acetylazoopiansäure schon bei 24stündigem Stehen ihre Fluorescenz verlieren. Diese Veränderung rührt aber, wie jetzt ersichtlich, nicht von der Abspaltung von Acetyl, sondern von dem Uebergang in Acetylorthoamidohemipinsäure her.

Die Festigkeit mit der die Acetylgruppe in der Verbindung gebunden ist, ist übrigens nicht besonders erstaunlich, nachdem durch vorstehende Versuche die von Kleemann und mir geäusserte Vermuthung erwiesen ist, dass die Acetylazoopiansäure die Acetylgruppe an Stickstoff und nicht an Sauerstoff gebunden enthält.

Ein für das gegenseitige Verhältniss von *o*-Amidohemipin- zur Azoopiansäure interessantes Verhalten zeigt die Acetylorthoamidohemipinsäure beim Erhitzen auf 125°. Dabei nimmt diese ursprünglich farblose Substanz, indem sie tagelang fortwährend Wasser verliert, allmählig eine citronengelbe Farbe an, welche von der Bildung von Acetylazoopiansäure herrührt. Letztere bildet sich dabei in einer der obigen Gleichung gerade entgegengesetzten Richtung durch Wasserabspaltung. Durch Umkrystallisiren aus Benzol, in dem die unveränderte Acetylamidohemipinsäure weit schwerer löslich ist, gelang es uns leicht, die gebildete Acetylazoopiansäure völlig rein zu gewinnen.

Durch die vorstehenden Versuche dürften auch die letzten Zweifel bezüglich der Constitution der sogenannten Azoopiansäure beseitigt sein.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

609. C. Liebermann: Ueber ein Isomeres des Hemipinimids.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor Kurzem [1]) habe ich mitgetheilt, dass beim Kochen gleicher Molekule Opiansäure und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung Hemipinimid nach folgender Gleichung entsteht:

$$C_{10}H_{10}O_5 + NH_2OH.HCl = HCl + 2H_2O + C_{10}H_9NO_4.$$

Dieses Hemipinimid zeigt, wie ich damals ausführlich nachgewiesen habe in allen seinen Eigenschaften und Reactionen die weitgehendste Analogie mit dem bekannten Phtalimid.

Eine in erster Linie entstehende Opianoximsäure vermochte ich bei erneuten Versuchen ebensowenig wie früher aufzufinden. Dagegen habe ich festgestellt, dass wenn man die Reaction zwischen Opiansäure und salzsaurem Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen lässt, an Stelle des Hemipinimids ein anderes Product entsteht.

Opianoximsäureanhydrid $C_{10}H_9NO_4$. 6 g Opiansäure, 2.4 g salzsaures Hydroxylamin und 18 g 80procentigen Alkohols lösten sich bei Zimmmertemperatur unter öfterem Umschütteln im Verlauf von drei Viertelstunden zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche nach 2—3 Stunden farblose Krystalle abzuscheiden begann, und dann bald vollständig zum Krystallbrei erstarrte. Die in nahezu quantitativer Ausbeute erhaltenen Krystalle sind in kaltem Aceton oder Alkohol leicht löslich, aus Benzol lassen sie sich, eventuell unter Ligroïnzusatz, gut umkrystallisiren. Sie bilden dann schöne lange Nadeln und besitzen dieselbe Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_4$ wie das Hemipinimid. Diese Verbindung will ich jetzt als Opianoximsäureanhydrid bezeichnen, da dieser Name durch die Definition der früher so benannten Verbindung als Hemipinimid verfügbar geworden ist.

		Gefunden		Ber. für $C_{10}H_9NO_4$
C	57.60	57.98	57.89	57.97 pCt.
H	4.70	4.49	4.47	4.34 »
N	—	7.08		6.76 »

Vom gleich zusammengesetzten Hemipinimid ist die Verbindung in jeder Hinsicht verschieden. Ihre alkoholischen Lösungen fluoresciren, im Gegensatz zu den schön fluorescirenden Hemipinimidlösungen, nicht. Sie schmilzt, langsam erhitzt, bei 114—115°, schnell erhitzt etwas höher, indem sich die geschmolzene Masse vorübergehend schön roth färbt und dabei ein höchst eigenthümliches Verhalten zeigt. Zugleich mit dem Schmelzen tritt nämlich eine von Wärmeentwickelung begleitete Reaction ein, welche so heftig wird, dass die Masse dabei

[1]) Diese Berichte XIX, 2275.

momentan ins Sieden geräth. Bei Anwendung von nur 2 g Substanz schnellte das in die schmelzende Masse eintauchende Thermometer, während die Temperatur des Bades nicht über 120° stieg, plötzlich von 117° auf 260°. Die geschmolzene Masse erstarrt dann gleich wieder zu gelben Krystallen, deren Schmelzpunkt nun erst gegen 220° liegt, und die nur einer Krystallisation aus Alkohol bedürfen, um sich als völlig reines bei 227°—229° schmelzendes Hemipinimid zu erweisen. Diese beim Schmelzen quantitativ verlaufende Reaction besteht demnach in einer molecularen Umlagerung, die von einer so frappanten äusseren Erscheinung begleitet ist, dass dieser Fall sich vortrefflich dazu eignet, die Energieentwickelung bei der Umlagerung in einem Vorlesungsversuch zu zeigen.

In Anbetracht, dass das obige Opianoximsäureanhydrid aus derselben Mischung von Opiansäure, Hydroxylaminsalz und Alkohol in der Kälte entsteht, welche bei dem früheren Erwärmen Hemipinimid geliefert hatte, schien das Opianoximsäureanhydrid als die erste Phase dieser Reaction betrachtet werden zu müssen, welche erst beim Kochen der Lösung in Folge von Umlagerung Hemipinimid liefert. Dass dies thatsächlich der Fall ist, zeigte ein directer Versuch, bei welchem Opianoximsäureanhydrid mit Alkohol, dem eine Spur Salzsäure zugesetzt war, einige Zeit am Kühler gekocht, quantitativ in Hemipinimid überging. Auch beim Erwärmen der Lösung vom Opianoximsäureanhydrid in concentrirter Schwefelsäure auf 100° findet die Umlagerung in Hemipinimid alsbald und quantitativ statt.

Die Säurenatur des Opianoximsäureanhydrids ist nur gering. In verdünnten Alkalien und Barytwasser löst es sich zwar in der Kälte auf, von Ammoniak wird es dagegen in der Kälte kaum gelöst. Versetzt man aber eine heissgesättigte wässrige Lösung der Substanz, welche beim Erkalten für sich eine sehr starke Ausscheidung der Substanz ergiebt, noch heiss mit einigen Tropfen Ammoniak, so bleibt beim Erkalten Alles gelöst. Eine durch schnelles Aufkochen des Opianoximsäureanhydrids mit Wasser erhaltene wässrige Lösung reagirt gegen Lakmuspapier neutral.

Nach dem Lösen des Opianoximsäureanhydrids in den alkalischen Mitteln erweist sich die Substanz übrigens bald als verändert, da sie aus diesen Lösungen durch Säurezusatz nicht wieder gefällt wird.

Das Opianoximsäureanhydrid erweist sich nun, wie der folgende Versuch zeigt, gerade so wie das Hemipinimid als ein Abkömmling der Hemipinsäure.

Während man nämlich Opianoximsäureanhydrid aus siedendem Eisessig unverändert umkrystallisiren kann, und ebenso aus kochendem Wasser, wenn man nur die heisse Lösung alsbald wieder abkühlt, verträgt es ein längeres Kochen mit Wasser nicht. Die Lösung nimmt vielmehr in letzterem Fall bald stark saure Reaction an und beim

Erkalten bleibt Alles gelöst. Beim Abdampfen erhält man, nach dem Abfiltriren einer geringen Menge gleichzeitig gebildeten Hemipinimids, hübsche wasserklare Nadeln, welche mit Alkohol und Aether schnell nachgewaschen, zur Analyse gebracht wurden und sich als:

Saures hemipinsaures Ammon $C_6H_2(OCH_3)_2(CO_2H)(CO_2NH_4) + H_2O$

erwiesen, welches mit 1 Mol. Wasser krystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_6 + H_2O$
C	46.11	45.98 pCt.
H	5.91	5.75 »
N	5.63	5.36 »

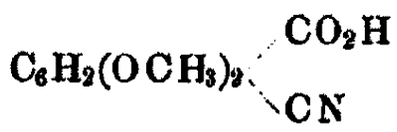
Das Krystallwasser durch Trocknen zu bestimmen gelang nicht, da dasselbe bei 70° noch nicht entweicht, bei 80—90° aber ein Sintern der Substanz eintritt, bei welchem gleichzeitig auch Ammoniak und ein Sublimat, wahrscheinlich Hemipinsäureanhydrid, fortgeht. Nach mehrtägigem Trocknen bei 105—110° war übrigens die Hauptmenge der Substanz in Hemipinimid übergegangen.

Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man das saure hemipinsaure Ammon in schönen wasserklaren Tafeln. Seine Lösung reagirt stark sauer und erforderte zur Neutralisation ziemlich genau 1 Aequivalent titrirten Alkalis. Aus der neutralen Lösung fällt Silbersalpeter den für hemipinsaures Silber charakteristischen schneeweissen Niederschlag, der übrigens, wenn auch viel spärlicher, durch Zusatz von Silberlösung zur Lösung des sauren hemipinsauren Ammons gleichfalls erhalten wird.

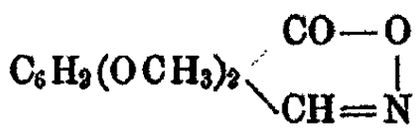
	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8Ag_2O_6$
Ag	48.85	49.09 pCt.

Für eine aus Opiansäure und Hydroxylamin gebildete Verbindung $C_{10}H_9NO_4$, welche durch Wasseraufnahme in Hemipinsäure übergeht, kommen, wie früher[1]) angedeutet, hauptsächlich folgende vier Formeln in Betracht:

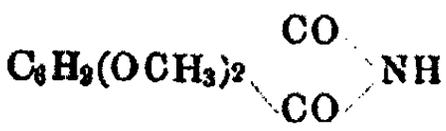
I.



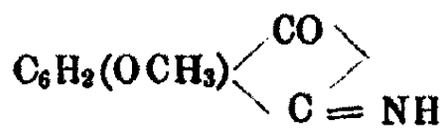
II.



III.



IV.



[1]) Diese Berichte XIX, 2275.

Formel I, nach welcher die Verbindung das Orthohalbnitril der Hemipinsäure wäre, ist für die neue Verbindung in Folge ihrer schwach ausgeprägten Säurenatur nicht besonders wahrscheinlich. Mit Formel II wären die Eigenschaften und namentlich die primäre Entstehungsweise der neuen Verbindung wohl vereinbar, und ist dementsprechend auch der Name der Verbindung gewählt. Aber auch Formel III und IV, welche die, den beiden jetzt gebräuchlichen des Phtalimids nachgebildeten Formeln des Hemipinimids sind, müssen für sie in Betracht gezogen werden. Diejenige der beiden bisher streitigen Formeln, welche man dem einzigen bisher bekannten Phtalimid zuerkennen wird, wird auch dem Hemipinimid wegen seiner durchgehends gleichen äusseren Eigenschaften (Schmelzpunkt, Fluorescenz etc.) zukommen. Es wäre nun leicht möglich, dass die dann verbleibende zweite Hemipinimidformel dem obigen Opianoximsäureanhydrid zukäme, und dass wir hier beide Verbindungen, die der stabileren sowohl wie die der labileren Form, bereits vor uns hätten, deren eine bisher in der Phtalsäurereihe fehlt.

Es wäre gewiss von grossem Interesse, den obigen entsprechende Versuche mit der von Racine[1]) in Graebe's Laboratorium entdeckten Phtalaldehydsäure anzustellen, um die Frage nach der Existenz zweier analoger isomerer Verbindungen auch in der Phtalsäurereihe zu entscheiden. Nach Privatmittheilungen Graebe's scheinen aber die in seinem Laboratorium ausgeführten Versuche bisher noch zu keinem Isomeren des Phtalimids geführt zu haben.

Ein Derivat der bisher vergeblich gesuchten Opianoximsäure, den Opianoximsaureäther, $C_6H_2(OCH_3)_2{<}^{CO_2C_2H_5}_{CH=NOH}$, hoffte ich dadurch zu erhalten, dass ich salzsaures Hydroxylamin in der Kälte auf eine alkoholische Lösung von Opiansäureäther in denselben molecularen und Verdünnungsverhältnissen, die oben für die Darstellung des Opianoximsäureanhydrids benutzt worden waren, wirken liess. Auch hier löste sich Alles, allerdings erst nach beträchtlich längerer Zeit, klar auf, und nach 12 Stunden war die ganze Masse zum Krystallbrei erstarrt. Es war aber nicht der gesuchte Aether, sondern auch hier lediglich Opianoximsäureanhydrid entstanden, indem bei der Reaction ausser Wasser auch Alkohol ausgetreten war:

$$C_6H_2(OCH_3)_2{<}^{COOC_2H_5}_{COH} + NH_2OH\,.\,HCl = HCl + H_2O + C_2H_6O + C_{10}H_9NO_4.$$

Das so erhaltene Opianoximsaureanhydrid besass alle oben angeführten Eigenschaften und ergab bei der Analyse:

[1]) Diese Berichte XIX, 778.

	Gefunden	Berechnet
C	57.89	57.97 pCt.
H	4.46	4.34 »

Bei dieser wie bei meiner früheren Arbeit über die Opiansäure bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Bergami, eifrigst unterstützt worden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

610. A. Hantzsch: Furfuranderivate aus Resorcin und Chloracetessigäther.

(Eingegangen am 2. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aehnlich wie die einwerthigen Phenole, aus welchen in Form ihrer Natriumverbindungen durch Chloracetessigäther zuerst Phenoxylacetessigäther, sodann Furfurancarbonsäureäther gebildet werden, vermögen auch polyvalente Phenole zu reagiren. Allerdings können hier mehrere Complicationen eintreten. So wird beispielsweise ein Dioxybenzol einmal in Form seiner Mononatriumverbindung auf Chloracetessigäther im Verhältnisse gleicher Moleküle einwirkend, hydroxylirte Cumaronderivate liefern, sodann aber auch, als Dinatriumverbindung mit der doppelten Menge Chloracetessigäther reagirend, Körper mit 2 Furfuranringen, Derivate von »Benzodifurfuranen«, bilden können. In vielen Fällen wäre ausserdem die Entstehung von Isomeren möglich, da sich der Furfuranring häufig in verschiedenem Sinne schliessen könnte.

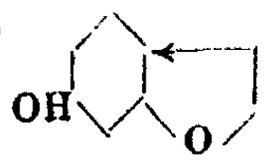
In wie weit diesen Vermuthungen die Thatsachen entsprechen, ist zunächst durch Untersuchung des Resorcins in obiger Richtung festgestellt worden. Hier wie bei *m*-Derivaten überhaupt, ist eine Ringschliessung in doppeltem Sinne, also die Bildung von je 2 isomeren Oxy- und Difurfuranderivaten möglich. Genau wie nach der Skraup'schen Chinolinsynthese aus *m*-substituirten Aminen 2 isomere Chinolinkörper entstehen könnten, und zum Theil auch beobachtet worden sind[1]), welche nach O. Fischer als Meta- und Anaderivate unterschieden werden, so könnten *m*-substituirte Phenole bei dieser in vieler Hinsicht analogen Reaction ebenfalls zur Bildung zweier Cumaronderivate

---

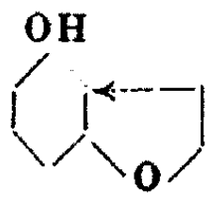
[1]) Skraup, Monatsh. f. Chem. 7, 139; v. Miller und Kinkelin, Ber. 1885, 1900.

Veranlassung geben, je nachdem sich der Ring an dem zum Substituenten gegenüberstehenden oder benachbarten Kohlenstoffatome schlösse. Das Resorcin würde also, vom Sauerstoffatome des Furfuranringes aus gerechnet, im ersteren Falle Abkömmlinge des Metaoxycumarons (1) im letzteren Falle solche der Anareihe (2) entstehen lassen:

1)

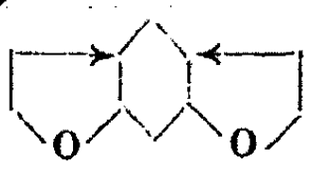


2)

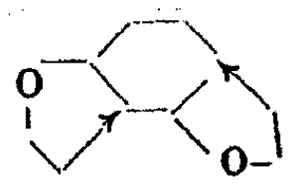


Ebenso würden sich aber auch zwei isomere Benzodifurfuranderivate bei zweimaliger Bildung des Furfuranringes ableiten: das eine, durch Ringschliessung in entgegengesetztem Sinne entstanden, und dem Anthracen entsprechend (3), das andere durch in derselben Richtung erfolgende Ringschliessung gebildet und dem Phenanthren analog (4):

3)



4)



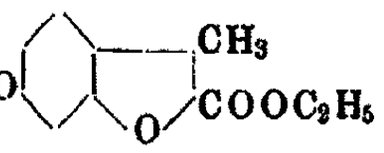
Thatsächlich ist die Entstehung dreier verschiedener Furfurankörper, und zwar nur eines Oxycumarons, dafür aber beider möglichen Benzodifurfurane, beobachtet worden.

Obgleich ersteres ausschliesslich bei der Einwirkung der Mononatriumverbindung des Resorcins auf 1 Molekül Chloracetessigäther, letztere durch Reaction des Dinatriumresorcins auf 2 Moleküle des Esters gebildet werden sollten, so werden doch, gleichviel welche Mengenverhältnisse der Ingredienzien gewählt werden, stets in Folge der durchaus nicht glatt verlaufenden Reaction alle drei Körper gewonnen.

I. Oxycumaronderivate.

Für die Darstellung derselben empfiehlt es sich trotzdem, gleiche Moleküle und zwar in alkoholischer Verdünnung, wirken zu lassen. Man fügt zur concentrirten Lösung von 1 Atom Natrium in Alkohol 1 Molekül Resorcin und hierauf sofort 1 Molekül Chloracetessigäther hinzu, kocht bis zum Eintritt neutraler Reaction im Wasserbade, destillirt den Alkohol ab, verdünnt mit Aether und wäscht so lange mit Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr gefärbt ist. Aus der über Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung scheiden sich beim Verdunsten Krystalle aus, während schliesslich die Mutterlauge zu einem hellbraunen Syrup eintrocknet. Zweckmässiger gewinnt man das feste Product durch Auskochen des Gesammtrückstandes mit Benzol, welches von dem zähen Oel nur wenig aufnimmt, und reinigt

durch nochmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel oder aus Alkohol. Der so erhaltene Körper ist, wie später bewiesen werden soll:

m-Oxy-Methylcumarilsäureäther, 

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$	Gefunden
C 65.5	65.2 pCt.
H 5.5	6.0 »

Seine im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{ONa} + C_6H_9ClO_3 = NaCl + H_2O + C_{12}H_{12}O_4$$

erfolgte Bildung beansprucht insofern ein gewisses Interesse, als hier, im Gegensatze zum Verhalten der einwerthigen Phenole, auch bei Abwesenheit von Schwefelsäure der Furfuranring direct geschlossen wird; der jedenfalls zuerst unter Bildung von Kochsalz entstandene Oxyphenoxylacetessigäther condensirt sich freiwillig unter Abspaltung von Wasser zum Oxycumaronderivat.

m-Oxy-Methylcumarilsäureäther bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 178°, ist leicht in Aether, minder in Alkohol, noch weniger in Benzol löslich, und wird auch von wässrigen Alkalien leicht aufgenommen. Diese Lösungen fluoresciren bei hinreichender Verdünnung hellblau; beim längeren Stehen verschwindet die Fluorescenz langsam, sehr rasch aber beim Kochen; mit derselben Geschwindigkeit schreitet die Verseifung des Esters zur Säure fort; aus der wasserhellen alkalischen Lösung fällt durch Mineralsäuren

m-Oxy-Methylcumarilsäure $C_8OH_3(OH)^{CH_3}_{COOH} + {}^1/_2H_2O$.

Sie bildet in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln, und schmilzt bei 226° unter Entwicklung von Kohlendioxyd, nachdem sie bei 110° ihr Krystallwasser verloren hat.

Ber. für $C_{10}H_8O_4 + {}^1/_2H_2O$	Gefunden
H_2O 4.5	5.1

Ber. für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden
C 62.5	62.2
H 4.2	4.3

m-Oxy-Methylcumaron $C_8OH_4{}^{CH_3}_{OH}$ wird durch rasch geleitete Destillation der Säure für sich, ohne Anwendung von Kalk, als ein im Kühler sofort erstarrendes Oel von entfernt naphtolähnlichem Geruch erhalten. Obgleich dasselbe auf die verschiedenste Art zu reinigen versucht wurde, indem man zunächst der ätherischen Lösung die Spuren unverändert übersublimirter Säure durch Schütteln mit

Sodalösung entzog, und sodann aus Aether, Alkohol, Benzol oder heissem Wasser umkrystallisirte, wobei in letzterem Falle etwas Oel zurückblieb, obgleich ferner die so erhaltenen blendend weissen Nadeln stets scharf bei 96—97° schmolzen, so ergaben die Analysen doch stets ein Deficit von etwa 1 pCt. Kohlenstoff:

	Ber. für $C_9H_8O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	73.0	71.8	71.7	71.9	71.5
H	5.4	5.8	5.8	5.7	5.8

In Folge seiner ausserordentlichen Löslichkeit in Aether und Alkohol erhält man es aus diesen Flüssigkeiten nur schlecht krystallisirt; besser scheidet es sich aus Benzol, noch schöner aus heissem Wasser aus, das es ziemlich reichlich aufnimmt. Sehr leicht löst es sich in Alkalien, ebenfalls unzersetzt. Obgleich mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig, sublimirt es doch schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur. An der Luft färbt es sich allmählich grün, wohl in Folge seiner Neigung, sich zu oxydiren. Vielleicht sind hiermit auch die nicht scharf stimmenden Analysen in Zusammenhang zu bringen.

Alle diese Oxycumaronkörper geben beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, — der Aether erst nach starkem Erhitzen — violette Farbenreactionen.

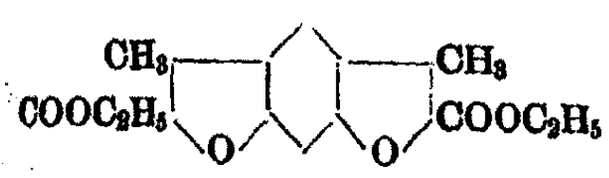
So leicht diese auf Grund des später folgenden Beweises der *m*-Reihe angehörenden Körper zu isoliren sind, so wenig ist es trotz eifrigen Suchens gelungen, neben dem *m*-Oxy-Methylcumarilsäureäther die sehr wohl mögliche gleichzeitige Bildung des isomeren Ana-Derivates nachzuweisen. Trotz aller Modification der Reactionsbedingungen erwies sich das entstandene feste Condensationsproduct bei vollständig durchgeführter fractionirter Krystallisation stets als einheitlich. Ebensowenig ist der isomere Hydroxylkörper in dem bereits oben erwähnten, in ziemlich bedeutender Menge gebildeten Syrup enthalten. Der Letztere liefert vielmehr, auf die anschliessend zu besprechende Weise verarbeitet, das Material für die Gewinnung zweier isomerer

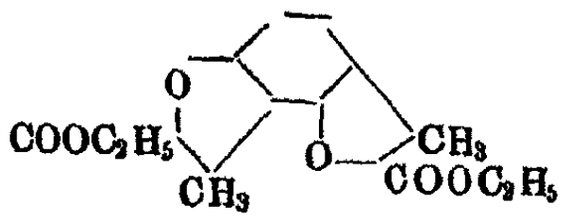
II. Benzodifurfuranderivate.

Zu deren Darstellung wählt man allerdings am besten andere Mengenverhältnisse der in Reaction tretenden Körper. Man löst 2 Atome Natrium in Alkohol, und fügt 1 Molekül Resorcin hinzu; das als hellgraues, an der Luft rasch dunkelndes Pulver ausgeschiedene Dinatriumresorcin wird zweckmässig in trockenem Zustande verwendet; man destillirt den Alkohol ab, trocknet im Wasserstoffstrom bei circa 120°, zerschlägt den Kolben, und fügt zu der rasch pulverisirten Masse die 2 Molekülen entsprechende Menge Chloracetessigäther hinzu. Die bald eintretende Reaction ist meist so heftig, dass der Chloracetessigäther in stürmisches Sieden geräth, weshalb für gute Kühlung zu

sorgen ist. Schliesslich wird aber auch hier bis zum Eintritt der Neutralität auf dem Wasserbade digerirt, desgleichen im übrigen nunmehr ganz wie bei der Darstellung des Oxykörpers verfahren, wie denn auch hier eine merkliche Menge dieses letzteren entsteht. Der in Benzol sehr schwer lösliche Syrup entspricht wohl dem auch nicht krystallisirenden Phenoxylacetessigäther, und besteht jedenfalls im Wesentlichen aus Resorcyldiacetessigäther und dem Acetessigätherderivat des Oxycumarilsäureäthers. Man trägt die getrocknete und vom Benzol befreite Masse in concentrirte Schwefelsäure ein, giest nach mehrstündigem Stehen in Wasser, schüttelt mit Aether aus, und wäscht wiederholt mit Wasser. An der Grenzschicht beider Flüssigkeiten sammeln sich grünliche Flocken eines Körpers an, von dem nur noch eine sehr geringe Menge in ätherischer Lösung enthalten ist; derselbe krystallisirt zuerst aus, wenn man den Aether abdestillirt, in mässig verdünntem Alkohol kochend löst und erkalten lässt. Mit den zuerst ausgeschiedenen Flocken vereinigt und aus absolutem Alkohol nochmals umkrystallisirt, bildet derselbe schöne haarfeine Nadeln von schwachgrünlicher Farbe und dem Schmelzpunkte 186°. Aus den Mutterlaugen erhält man viel kleinere, stets drusenförmig gruppirte, rein weisse Nädelchen, die bei 140—141° schmelzen. Beide Körper entsprechen derselben Formel $C_{18}H_{18}O_6$; sie repräsentiren die beiden vom Resorcin ableitbaren

Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther, deren Isomerie durch folgende Formeln erklärt wird:





Zur Unterscheidung derartiger Benzodifurfurankörper, welche auch aus Hydrochinon und Brenzkatechin erhalten werden, mögen dieselben einmal nach dem ihnen zu Grunde liegenden Dioxybenzol, also als *o*-, *m*- und *p*-Benzodifurfurane, sodann, je nachdem sie dem Anthracen oder dem Phenanthren entsprechen, als normale, oder Isokörper bezeichnet werden. Es wäre somit der der ersteren Formel entsprechende Aether ein Derivat des normalen *m*-Benzodifurfurans, der letztere ein Abkömmling des *m*-Benzoisodifurfurans. Freilich hat es bisher noch nicht nachgewiesen werden können, welches der beiden Isomeren dieser, und welches jener Formel entspricht; sie müssen daher vorläufig als α- und β-Derivat unterschieden werden, trotzdem einiges bereits dafür spricht, dass die α-Reihe auf den Typus des Anthracens, die β-Reihe auf den des Phenanthrens zurückzuführen ist.

m-Benzo-dimethyl-α-difurfurandicarbonsäureäther werde das bei 186° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Isomere

genannt, welches in allen Lösungsmitteln viel schwerer löslich ist. Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6$		Gefunden
C	65.5	65.1 ptC.
H	5.5	5.7 »

Ueberhaupt stets nur ganz untergeordnet auftretend, bildet dieser Aether sich in nennenswerther Weise nur dann, wenn die erste Phase der Reaction, die Einwirkung von Chloracetessigäther auf Dinatriumresorcin, bei Abwesenheit von Alkohol und unter starker Erhitzung verläuft.

m-Benzo-dimethyl-β-difurfurandicarbonsäureäther ist alsdann der bei 140—141° schmelzende, leichter lösliche und in lockeren kugelartigen Aggregaten sich ausscheidende Körper, welcher in weitaus grösserer Menge gebildet wird, und der Analyse zufolge gleichfalls der Formel $C_{18}H_{18}O_6$ entspricht.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_6$		Gefunden
C	65.5	65.3 pCt.
H	5.5	5.9 »

Nach der Auffindung dieser beiden isomeren Difurfuranderivate ist es auf einem von Skraup für Ortsbestimmungen in der Chinolinreihe bereits eingeschlagenen Wege[1]) gelungen, die zuerst beschriebenen Oxycumaronkörper der Metareihe zuzuweisen. Es ist nämlich, wie ein Blick auf die Eingangs aufgestellten vier Formeln lehrt, bei Hydroxylderivaten der Anareihe (Formel 2) eine nochmalige Schliessung des Furfuranringes nur in einem Sinne möglich, aus denselben mithin nur ein einziges Benzodifurfuranderivat (der Formel 4) ableitbar, wogegen aus Metakörpern (der Formel 1) zwei Benzodifurfurane (der Formeln 3 und 4) hervorgehen können. Gelang es nun, aus dem Oxy-methylcumarilsäureäther beide letztbeschriebenen Ester zu gewinnen, so war dessen Natur als Meta-Oxy-Derivat bewiesen.

In der That, wird derselbe mit Natriumäthylat und Chloracetessigäther in alkoholischer Lösung bis zum Eintritt der neutralen Reaction erwärmt, und das Product nach Entfernung des Kochsalzes in Schwefelsäure eingetragen, so kann man, wie oben angegeben verfahrend, sowohl den Ester vom Schmelzpunkt 186° als auch das bei 140° schmelzende Isomere isoliren. Ersterer tritt zwar auch hier nur in sehr geringer Menge, indess regelmässig auf, wie dreimalige Wiederholung des Versuches mit absolut reinem Material, (zuletzt mit 11 g) ausser allen Zweifel stellte. Es gehört also der ursprüngliche Körper und dessen Derivate der Metareihe an.

---

[1]) Monatsh. für Chem. 5, 531.

Beide isomere Ester sind sehr leicht verseifbar zu den entsprechenden *m*-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäuren, $C_{10}O_2H_2<^{(CH_3)_2}_{(COOH)_2}$. Letztere werden nach kurzem Erwärmen der Ester mit alkoholischem Kali aus wässriger Lösung durch Mineralsäuren als gallertartige Massen gefällt, die dem Thonerdehydrat gleichen und von der Mutterlauge durch Filtration kaum getrennt werden können. Sie werden am besten durch Ausschütteln mit sehr viel Aether, von welchen sie auch nur sehr schwer aufgenommen werden, in Lösung gebracht und daraus als weisse, mikrokrystallinische Massen gewonnen, die in Wasser kaum, in Alkohol etwas leichter löslich sind und erst weit über 310° unter Zersetzung schmelzen.

Ber. für $C_{14}H_{10}O_6$		Analyse d. α-Säure	Analyse d. β-Säure
C	61.3	61.4	61.1 pCt.
H	3.7	4.2	4.1 «

Auch in ihren Salzen sind die beiden Isomeren kaum zu unterscheiden. Ihre neutralen Lösungen geben mit allen Metallsalzen, auch mit denen der Erdalkalien, weisse, sehr schwer oder gar nicht lösliche Fällungen; beide Kupfersalze sind blau, beide Eisenoxydsalze hellbraun gefärbt.

Von den zwei Difurfuranen wurde nur das dem vorwiegend gebildeten, bei 140° schmelzenden Ester zugehörige Isomere isolirt, da die Menge der Substanz vom Schmelzpunkt 186° hierzu nicht genügte.

m-Benzo-β-dimethyldifurfuran $C_6H_2\left(\begin{matrix}C(CH_3)\\ O\end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix}\diagdown\\ \diagup\end{matrix}\!\!\begin{matrix}CH\\ -\end{matrix}\right)_2$ geht bei trockener Destillation des mit alkoholischem Kali und Kalk eingedampften Esters als hellbraunes Oel über; mit Kali gewaschen und getrocknet siedet es bei 270° unter 720 mm Barometerstand, erstarrt in einer Kältemischung und schmilzt dann bei ca 17°.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2$		Gefunden
C	77.4	77.1 pCt.
H	5.4	5.5 »

Die beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eintretende Farbenreaction ist für alle Difurfuranderivate beider Reihen dieselbe, und zwar eine rein blaue, der des Coerulignons gleichend.

Nebenbei sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass man die Bildung zweier isomerer Difurfurankörper aus Resorcin, deren eines dem Anthracen entsprechen muss, mit der Kekulé'schen Benzolformel wohl nur durch die Annahme erklären könnte, dass in diesem letzteren Falle eine Verschiebung der Bindungsverhältnisse im Benzolring des Resorcins stattgefunden haben müsste.

Herrn H. Jaekel, durch dessen Mitwirkung diese Untersuchung sehr wesentlich gefördert worden ist, statte ich auch hierdurch meinen besten Dank ab.

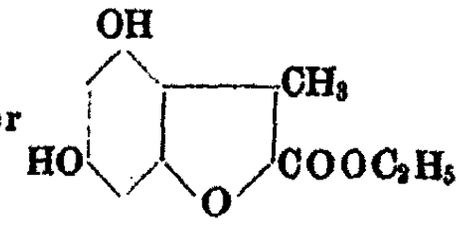
Zürich, im October 1886.

611. E. Lang: Furfuranderivate aus Phloroglucin und Chloracetessigäther.

(Eingegangen am 2. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wendet man die in vorangehender Abhandlung für das Resorcin beschriebene Reaction auf ein dreiwerthiges Phenol, und zwar auf das Phloroglucin an, so können sich unter Berücksichtigung der vorstehend aufgefundenen Thatsachen aus demselben drei Reihen von Furfurankörpern herleiten; je nachdem 1 Molekül Phloroglucin als Mono-, Di- oder Trinatriumverbindung mit 1, 2 oder 3 Molekülen Chloracetessigäther reagirt, wird ein Derivat eines Dioxycumarons, eines Oxybenzodifurfurans, oder endlich eines Benzotrifurfurans entstehen können. Auch hier aber beobachtet man, selbst unter genauer Einhaltung dieser Mengenverhältnisse, wie beim Resorcin die Bildung von Körpern aller drei Reihen zugleich, obschon auch hier ebenfalls Anwesenheit von Alkohol der Bildung des Dioxyproductes, Abwesenheit desselben der Entstehung des Trifurfuranderivates förderlich ist, und ersteres direct, letzteres erst durch Condensation des Reactionsproductes mit Schwefelsäure auftritt. Vom symmetrischen Trioxybenzol leitet sich natürlich nur ein einziges seiner Constitution nach bestimmtes Cumaronderivat ab:

m-*a*-Dioxy-Methylcumarilsäureäther



Zu seiner Darstellung verfährt man genau, wie bei dem entsprechenden aus Resorcin entstehenden Oxyäther angegeben. Der ätherische Auszug des Einwirkungsproductes von 1 Molekül Phloroglucin, 1 Molekül Natriumäthylat, und 1 Molekül Chloracetessigäther verwandelt sich bald in einen Krystallbrei, der mit wenig Aether ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der Ester bildet kleine weisse, zu warzenartigen Gruppen vereinigte Nädelchen und schmilzt bei 242°.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5$		Gefunden
C	61.0	60.6 pCt.
H	5.1	5.6 »

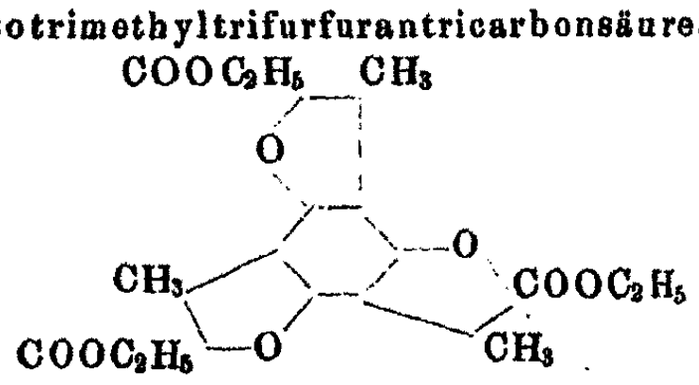
Die kalt bereitete Lösung des Esters in Alkalien fluorescirt; beim Kochen verliert sie die Fluorescenz und enthält alsdann Salze der *m-a*-Dioxy-Methylcumarilsäure $C_8OH_2(OH)_2{<}^{CH_3}_{COOH}$; dieselbe wird auch aus der in wässrige Lösung gegangenen Partie des obigen Einwirkungsproductes durch Fällen mit Schwefelsäure erhalten. Die sich hierbei ausscheidende zähe Masse wurde mit Aether gewaschen, welcher die syrupösen Verunreinigungen löst, und der Rückstand aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt. Die Säure schmilzt bei 281° unter Entwicklung von Kohlendioxyd, nachdem sie sich kurz vorher gebräunt hat. Sie enthält ein halbes Molekül Wasser, welches sie bei 120° verliert.

Ber. für $C_{10}H_8O_5 + {}^1/_2H_2O$		Gefunden
H_2O	4.1	4.5 pCt.
Berechnet für $C_{10}H_8O_5$		Gefunden
C	57.7	57.3 pCt.
H	3.8	3.9 »

Sämmtliche Salze der Dioxy-Methylcumarilsäure sind in Wasser leicht löslich. Aether und Säure geben, mit Schwefelsäure erwärmt, eine indigblaue Lösung.

Oxy-Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureäther, aus 1 Molekül Dinatrium-Phloroglucin und 2 Molekül Chloracetessigäther gebildet, könnten in zwei Isomeren existiren. Wie beim Trifurfuranderivat besprochen werden soll, sind Anzeichen dafür vorhanden, dass mit letzterem zugleich auch kleine Mengen der ersteren entstehen. So kann neben jenem in Alkohol sehr schwer löslichen Körper aus den leichter löslichen Partien eine Substanz vom Schmelzpunkt 280° in geringer Menge isolirt werden, welche ätherartige Eigenschaften besitzt, daher wohl als einer der beiden hierher gehörigen Ester aufzufassen ist. Auf seine nähere Untersuchung ward verzichtet. Bedeutenderes Interesse bot dagegen der durch dreimalige Schliessung des Furfuranringes entstehende

Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureäther,



Derselbe bildet sich analog den Benzodifurfuranen aus Resorcin, wenn man trocknes Trinatriumphloroglucin pulverisirt mit 3 Molekülen Chloracetessigäther zusammenbringt, beim Beginne der Reaction sehr

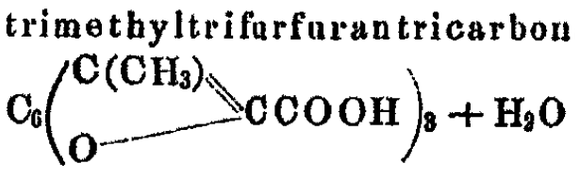
gut kühlt, dann bis zur Neutralität erwärmt und den ätherlöslichen Theil in Schwefelsäure einträgt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich eine zähe Masse ab, die beim Behandeln mit ziemlich viel Aether ein gelbliches Pulver zurücklässt, ein Gemisch des Trifurfuranderivates und des Oxydifurfuranesters. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Chloroform oder einem Gemisch von Alkohol und Benzol erhält man den ersteren, viel schwerer löslichen Körper in Gestalt schneeweisser, sammetglänzender Nädelchen, welche zu kugelartigen Aggregaten vereinigt sind.

Dieser Aether schmilzt nicht unzersetzt; gegen 260° färbt er sich braun, bei 296—298° ist er in eine schwarze Flüssigkeit verwandelt.

Berechnet für $C_{24}H_{24}O_9$		Gefunden
C	63.2	63.0 pCt.
H	5.3	5.3 »

In allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, wird er noch am leichtesten von siedendem Chloroform aufgenommen. Von wässriger Kalilauge wird er nur schwierig, leicht aber bei Zusatz von Alkohol zu verdünnter Lauge durch gelindes Erwärmen verseift zur

Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäure



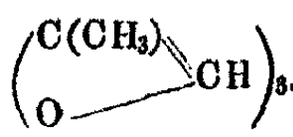
Durch Salzsäure aus wässrig alkalischer Lösung des Esters gefällt, gleicht sie der Kieselgallerte, und kann erst nach Eindampfen auf dem Wasserbade durch Filtration vom Chlorkalium getrennt werden. Die so gewonnene Säure enthält 1 Molekül Wasser; sie ist auch in Alkohol und Aether kaum löslich.

Ber. für $C_{18}H_{12}O_9 + H_2O$		Gefunden
H_2O	4.6	4.9 pCt.
Ber. für $C_{18}H_{12}O_9$		Gefunden
C	58.1	57.4 pCt.
H	3.2	3.8 »

Die Salze, auch die der alkalischen Erden, sind unlöslich und meist gelatinös.

Das Baryumsalz $(C_{18}H_9O_9)_2Ba_3 + 7H_2O$ ist dicht und mikrokrystallinisch; das durch Doppelzersetzung erhaltene lufttrockene Salz verliert sein Wasser bei 130°

H_2O Berechnet für lufttrockenes Salz 9.9 pCt. Gefunden 10.1 pCt.
Ba » » wasserfreies » 35.8 » » 35.1 »

Benzotrimethyltrifurfuran 

Auch aus dieser Säure, beziehentlich dem Ester, erhält man das zugehörige Furfuran auf die bei dem Benzodifurfuran beschriebene

Weise. Die Ausbeute ist indess überaus schlecht, selbst wenn man, was unbedingt nöthig, vom reinen Ester ausgeht. Mit wenig Kali verseift, mit etwas Kalk zur Trockne gedampft, und destillirt, liefert derselbe erst bei sehr hoher Temperatur einige Tropfen einer braungelben Flüssigkeit, während der Retortenrückstand durch Ausscheidung von viel Kohle geschwärzt ist. In ätherischer Verdünnung mit wässrigem Kali gewaschen, um die etwa gebildeten phenolartigen Zersetzungsproducte zu entfernen, bilden sich nach Verdunstung des Aethers in dem Syrup nadelförmige Krystalle. Dieselben schmelzen nach dem Abpressen zwischen 115—120°, sind in den üblichen Lösungsmittel sehr leicht löslich und krystallisiren aus denselben nur schlecht. Obgleich von mehreren Grammen des Esters ausgegangen worden war, betrug doch die Menge der gereinigten Krystalle nur wenig mehr als 0.02 g. Trotzdem aber ergab die Analyse mit einer bei der geringen Substanzmenge genügenden Genauigkeit, dass das gesuchte Benzotrimethyltrifurfuran wirklich vorlag.

Berechnet für $C_{15}O_3H_{12}$		Gefunden
C	75.0	74.2 pCt.
H	5.0	6.4 »

Das symmetrische Benzotrimethyltrifurfuran bräunt sich an der Luft allmählich. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert es aber nicht die bei den Difurfurankörpern auftretende kornblumenblaue Farbenreaction, sondern giebt nur eine schmutzig grünbraune Lösung.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

612. E. Lang: Einwirkung von Zinkalkylen auf Malonsäureäther.

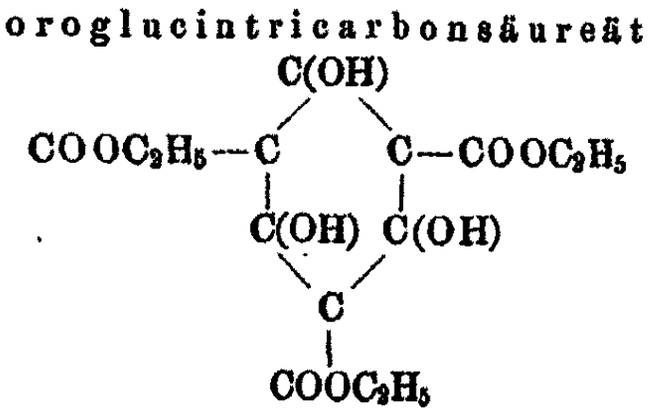
(Eingegangen am 17. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entstehen durch die Einwirkung von Zinkalkylen auf die Aether der Fettsäuren tertiäre Alkohole; indessen war dieselbe Reaction bisher noch nicht auf die Aether mehrbasischer Säuren ausgedehnt worden, unter welchen der Malonsäureäther auch in dieser Hinsicht besonderes Interesse beanspruchen konnte. Bei dem vielfach abweichenden Verhalten dieses Esters hätte vielleicht durch Zinkalkyl unter Bildung von Zinkalkoholat an Stelle des Aethoxyls ein Alkoholradical treten, und so, je nachdem dies einmal oder zweimal geschähe,

entweder Acetessigäther, resp. seine echten Homologen $C_nH_{2n+1}.CO.CH_2.COOC_2H_5$ oder Diketone der Formel $C_nH_{2n+1}.CH_2.CO.CH_2.C_nH_{2n+1}$ gebildet werden können.

Zinkmethyl oder Zinkaethyl wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Methan, resp. Aethan auf Malonsäureäther heftig ein, wobei sich das Ganze, unter Anwendung molekularer Mengen, in einen zähen Brei verwandelt. Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Stunden im Einschmelzrohre bei 100° digerirt, der hierdurch zu einer glasharten, schwach gelblichen Masse erstarrte Röhreninhalt in Salzsäure eingetragen, gelinde erwärmt, wobei wieder etwas Kohlenwasserstoff entwickelt wurde, und das zurückbleibende, allmählich erstarrende Oel mit Aether gesammelt. Nach Verdunsten des Aethers blieben glänzend weisse Nadeln zurück, die, abgepresst, constant bei 134° schmolzen, und deren Analyse zu der einfachsten Formel $C_5H_6O_3$ (Malonsäureäther minus Alkohol) führte. Die nähere Untersuchung erwies die Identität dieses Körpers mit dem zuerst von v. Baeyer erhaltenen [1])

Phloroglucintricarbonsäureäther



Ber. für $C_{15}H_{18}O_9$		Gefunden
C	52.6	52.7 pCt.
H	5.2	5.6 »

Derselbe zeigte alle die vom Entdecker beschriebenen Eigenschaften, und wurde insbesondere auch durch Schmelzen mit Kali in Phloroglucin übergeführt, welches seinerseits wieder durch Schmelzpunkt und die charakteristischen Farbenreactionen als solches erkannt wurde.

Das Zinkalkyl wirkt also schliesslich nur Alkohol entziehend und condensirend, ganz ähnlich wie Natrium, indess schon bei bedeutend niederer Temperatur. Wie sich aber dort zuerst Natriummalonsäureäther bildet, so wird wohl auch hier in der ersten Phase, beim Zusammenbringen des Zinkalkyles mit dem Ester, wobei sich Aethan entwickelt, ein entsprechender Zinkalkyl-Malonsäureäther, z. B. $COOC_2H_5.CH(ZnCH_3).COOC_2H_5$ entstehen, von welchem sich alsdann 3 Mol.

[1]) Diese Berichte 18, S. 3457.

zum Benzolderivat condensiren. Das Verhalten des Acetessigäthers gegen Zinkäthyl, welches im Anschlusse hieran studirt wurde, bestätigt diese Auffassung. Wirkt dasselbe auch nicht so heftig auf diesen Aether ein, so erhält man doch nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° ein ähnliches festes Product; dasselbe regenerirt aber beim Eintragen in Salzsäure Acetessigäther, ist daher wohl als Zinkäthyl-Acetessigäther aufzufassen: $CH_3.CO.CH(ZnCH_3).COOC_2H_5$, und, gleich dem Natriumacetessigäther, nicht zu weiterer Condensation geneigt.

Zürich, Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

Nächste Sitzung: Montag, 22. November 1886, Abends 7½ Uhr, im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums, Georgenstrasse 35.

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

Sitzung vom 22. November 1886.

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

Der Vorsitzende theilt der Gesellschaft den schmerzlichen Verlust mit, welchen sie durch den Tod ihres langjährigen Mitgliedes

Prof. FRANCESCO FILIPPUZZI
in Padua

erlitten habe. Der Genannte sei schon am 22. Juli d. J. aus dem Kreise der Lebenden geschieden. Die Todesnachricht sei erst während der Sommerferien an das Bureau der Gesellschaft gelangt, ein Umstand, welcher diese verspätete Anzeige entschuldigen werde.

Professor Filippuzzi ist als Forscher nicht in hervorragender Weise thätig gewesen und daher auch in grösseren Kreisen kaum seinen Verdiensten entsprechend bekannt geworden. Dagegen ist ihm als Lehrer in den dankbaren Herzen zahlreicher Schüler ein bleibendes Andenken gesichert.

Francesco Filippuzzi war 1824 in dem nördlichen Theile von Friaul nicht weit von der Grenze Deutschlands geboren. In Folge der Zweisprachigkeit seines Geburtsortes war er des Deutschen ebenso mächtig wie des Italienischen und er hatte, aus diesem Grunde sowohl als auch weil Venetien damals noch zu Oesterreich gehörte, seine Studien in Deutschland und zumal in Wien gemacht, wo er mit Joseph Redtenbacher in nahe Beziehungen getreten war.

Nach Italien zurückgekehrt, war Filippuzzi im Jahre 1858 zum Professor der Chemie an der Universität Padua ernannt worden, mit dem besonderen Auftrage dort eine nach deutschem Muster eingerichtete Schule zu begründen. Bis dahin war auf italienischen Universitäten praktischer Unterricht in der Analyse nicht gegeben worden. Der Organisation des neuen chemischen Instituts stellten sich mancherlei Schwierigkeiten entgegen. In Folge der politischen Verhältnise in Oberitalien war es nicht möglich, alsbald die nöthigen Mittel zu beschaffen, so dass der regelmässige Unterricht erst in Angriff genommen werden konnte, nachdem Venetien in den Besitz des Königreichs Italien übergegangen war. Filippuzzi's ganze Kraft war nunmehr der gedeiblichen Entwickelung des Unterrichts in dem neuen wohleingerichteten Institute zugewendet. Es würde schwer gewesen

sein, einen Lehrer zu finden, welcher auf die Vorbereitung seiner Vorlesungen peinlichere Sorgfalt verwendet, welcher den Schülern im Laboratorium ein grösseres Maass von Zeit gewidmet hätte. Filippuzzi betrachtete die Pflege des ihm anvertrauten Lehramtes als die Aufgabe seines Lebens; in dem Bestreben, sie zu lösen, glaubte er, obwohl ein scharfer Beobachter und für das Experiment in glücklichster Weise begabt, auf den Ruhm, sich an dem Weiterbau der Wissenschaft betheiligt zu haben, verzichten zu müssen. Aber, wie er sich selber als Lehrer nur schwer genügen konnte, so waren auch die Anforderungen, welche er an seine Schüler stellte, nicht geringe. Aus diesen Anforderungen, die, — es konnte nicht ausbleiben, — Einigen zu hoch erschienen, sind Conflicte hervorgegangen, welche dem feinfühligen Manne, namentlich in seinen letzten Lebensjahren, oft schwere Stunden bereitet haben.

Filippuzzi war eine gemüthvoll angelegte Natur. An seinen Freunden, zumal auch an seinen deutschen Studiengenossen, hielt er mit unerschütterlicher Treue fest. Alljährlich im Herbste pflegte er mit einigen derselben in irgend einem von der grossen Heerstrasse abgelegenen Thale Tyrols zusammenzutreffen. Wie oft hat er bei solcher Gelegenheit in Gesellschaft von Männern wie Beilstein, Lothar Meyer und Pebal die Erinnerung an seine deutschen Studienjahre wieder aufgefrischt! Oder aber einer seiner alten Freunde war über die Alpen gekommen; dann war es schwer unter Filippuzzi's gastlichem Dache einzutreten, ohne dort einige Zeit lang festgehalten zu werden. Und wenn dann der freundlich Aufgenommene sich zur Abreise anschickte, war er erstaunt, seinen Gastfreund gleichfalls reisefertig zu finden; beide zogen dann gewöhnlich noch einige Tage desselben Weges. In der That, mehr als einmal hat derjenige, welcher dem trefflichen Manne heute diese Gedenkworte widmet, das Glück gehabt, von dem des Landes und der Leute in seltener Weise Kundigen auf seinen Wanderungen durch Italien begleitet zu werden!

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Davenport, Dr. Benett F., Boston, Mass. U. S. A.;
Piloty, Oskar, Würzburg;
Ahrens, Dr. Felix, Kiel;
Schmidt, Dr. Moritz, Sondershausen;
Blonay, Hary de,
Oswald, Carl
Schlaepfer, Rudolph,
} Genève;
Hayduck, Dr., Privatdozent, Berlin;

Brüning, Gustav von, Würzburg;
Henschel, Eduard, Berlin;
Traumüller, Dr. Friedrich, Oberlehrer,
Brückner, Carl,
Mehrländer, Heinr.,
Pückert, Maxim.,
Winzer, Hugo,
} Leipzig;
Leblanc, Max,
Tschirch, Dr. A., Privatdozent,
Drory, W.,
Ginsberg, S.,
Thurnauer, G.,
Meyer, R.,
Schmitz-Dumont, W.,
Rosenheim, A.,
Bragard, Max,
} Berlin;

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schouvaloff, Graf, Oberst, Heidelberg, Hôtel de l'Europe (durch H. Landolt und A. Horstmann);

Croninger, Adolf,
Tietze, Hermann,
Müller, Rudolf,
Althauer, Max,
Stock, Robert,
} München, Arcisstr. 1 (durch A. v. Baeyer und E. Bamberger);

Bruhns, Dr. W., Liebigstr. 8,
Lehmann, M., Elsterstr. 40,
} Leipzig (durch R. Behrend und Jul. Wagner);

Schoch, Karl, cand. chem., Rosenstr. 7, Marburg (durch Th. Zincke und W. Roser);

Hagelberg, L., *stud. rer. nat.*, Potsdamerstr. 118, Berlin (durch H. Herzfeld und Th. Weyl);

Pfeiffer, Carl, 1 Sutherland R^{d}, Ealing W, London (durch R. Meldola und F. Wm. Streatfield);

Knoll, Dr. A., Ludwigshafen (durch C. Böttinger und Ferd. Tiemann);

Rapp, Dr. Martin, Griesheim bei Frankfurt a./M. (durch C. Häussermann und C. Eickemeyer);

Emery, Wm. O., Beethovenstr. 14,
Gildemeister, Ed., Clemensstr. 5,
} Bonn a./Rh. (durch Aug. Kekulé und R. Anschütz);

Lochner, Fritz, Steglitzerstr. 57, I,
Ney, E., Karlstr. 21, III,
} Berlin (durch A. Bistrzycki und S. Kleemann.

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

144. Annali di chimica e di farmacologia. 1886 No. 4. Milano.
148. Boletin de la academia national de ciencias en Córdoba (República Argentina) VIII Entrega 4ª. Buenos Aires.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 18—19. Breslau 1886.
418. Whitfield, Robert P. Brachiopodia and Lamellibranchiata of the Raritan Clays and Greensand Marls of New Yersey. Washington 1885 (Monographs of the United States Geological Survey Volume IX).
1931. Fränkel, N. Przyczynek do Znajomości tiodwufenilaminu opracował. Kraków 1886.
1932. Jörgensen, S. M. Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. (VI. Ueber die Roseorhodiumsalze. VII. Ueber die Nitratopurpureorhodiumsalze. VIII. Ueber die Xanthorhodiumsalze.)
1933. Meusel, Eduard. Ueber die Quellkraft der Rhodanate und die Quellung als Ursache fermentartiger Reactionen. Gera 1886.

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

Mittheilungen.

613. Julius Thomsen: Die Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 1. Octbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Zur Versinnlichung der Constitution des Benzols hat man viele graphische Formeln ersonnen, die zwar alle in mehr oder weniger vollkommener Weise den chemischen Eigenschaften des Benzols entsprechen, jedoch alle mit einer Ausnahme in der Beziehung mangelhaft sind, dass sie eine Lagerung der sechs Atome Kohlenstoff des Benzolmoleküls in einer Fläche voraussetzen, während es doch naturgemäss ist, die Anordnung derselben als eine räumliche anzunehmen. Ferner ist es durch meine im Jahre 1880 publicirten Versuche über die Verbrennungswärme des Benzols (vergl. diese Berichte XIII, 1808) im höchsten Grade wahrscheinlich geworden, dass das Benzolmolekül keine doppelten Bindungen enthält, und dass die sechs Atome Kohlenstoff durch neun einfache Bindungen an einander verknüpft sind.

Die von Ladenburg ersonnene Constitutionsformel, die sogenannte Prismenform, befriedigt zwar die beiden Forderungen, eine räumliche Anordnung der sechs Atome Kohlenstoff und ihre gegen-

seitige Bindung durch neun einfache Verknüpfungen, aber dieselbe ist noch mit mehreren Unvollkommenheiten behaftet. In physikalischer oder mechanischer Beziehung ist die Prismenform nur wenig befriedigend; denn das dreiseitige Prisma ist kein regelmässiger Körper, und die Höhe des Prismas steht in keinem unlöslichen Verhältnisse zu den Längen der Seiten der dreieckigen Grundflächen; auch würde es wohl grosse Schwierigkeiten darbieten, eine auf die gewöhnlichen dynamischen Principien fussende Bewegungsform der die Prismenecken bildenden Kohlenstoffatome abzuleiten. Ferner hat man auch vom chemischen Standpunkte aus behauptet (wie vor kurzem Adolf Baeyer in diesen Berichten XIX, 1797), dass die Prismenform den Thatsachen nicht hinlänglich entspricht; jedoch ist dabei wohl zu erinnern, dass, selbst wenn man auf diesem Wege die Unhaltbarkeit der Prismenform als Constitutionsform des Benzols zu beweisen im Stande wäre, gleichwohl kein Beweis für die Gültigkeit der Kekulé'schen Form geliefert sein wird, denn diese Constitution befriedigt keine der genannten Forderungen, eine räumliche Anordnung und eine Bindung der sechs Kohlenstoffatome durch neun Valenzen.

Es scheint demnach angemessen sich nach einer neuen Constitutionsform für Benzol umzusehen; ich glaube, dass man auf dem folgenden Wege zu einer rationellen Lösung des Problems gelangt.

1. Das Molekül des Benzols enthielt erfahrungsmässig sechs Atome Kohlenstoff, die alle chemisch gleichwertig sind und demnach auch dieselben physikalischen Bedingungen erfüllen müssen.

2. Eine völlig regelmässige räumliche Anordnung von sechs Punkten führt zum regulären Octaëder, man darf demnach wohl annehmen, dass die sechs Kohlenstoffatome des Benzols bezüglich räumlicher Anordnung den sechs Ecken des Octaëders entsprechen und folglich alle regelmässig in einer Kugelfläche vertheilt sind.

3. Das reguläre Octaëder ist durch drei gleich lange, sich gegenseitig halbirende, senkrecht gegen einander gestellte Axen bestimmt; die Endpunkte der Axen bilden die Ecken des Octaëders. Die drei Axen sind demnach das Fundamentale des Octaëders, und man darf deshalb annehmen, dass sie auch das Unveränderliche im Benzolmolekül darstellen, und dass die diesen drei Axen entsprechenden Bindungen zweier Kohlenstoffatome sich als unlöslich herausstellen, wenn keine Störung des Gleichgewichts stattfinden darf.

4. Von den sechs Kohlenstoffatomen des Benzols sind zwar je zwei durch diese axiäre Bindung verknüpft; um aber die gegenseitige Lagerung der sechs Atome zu sichern, d. h. um die gegenseitig senkrechte Stellung der drei von einander unabhängigen Axen festzuhalten, sind mehrere Bindungen nothwendig. Dieses wird erreicht, wenn jedes Atom ein benachbartes Atom bindet, wodurch für jedes Atom eine Bindung zwischen je zwei Axen stattfinden wird, oder

wenn jedes Atom zwei benachbarte Atome bindet, wodurch für jedes Atom zwei Bindungen zwischen den drei Axen stattfinden werden. Diese Bindungen entsprechen selbstverständlich den Kanten des Octaëders; man kann sie peripherische Bindungen nennen.

5. Da durch die peripherischen Bindungen die Gleichwerthigkeit der sechs Kohlenstoffatome nicht beeinträchtigt werden darf, so müssen diese Bedingungen gleichförmig vertheilt sein. Diese Forderung gestattet nur eine Lösung der Aufgabe und zwar so, dass im Benzol jedes Atom Kohlenstoff drei andere Atome bindet, von welchen jedes einer der drei Axen angehört, und die gegenseitig keine Bindungen darbieten.

Ein Blick auf die beistehenden Figuren erleichtert das Erkennen der aus dem Entwickelten folgenden Constitution des Benzols. Figur 1 zeigt das reguläre Octaëder in perspectivischer Darstellung; die Ecken desselben sind mit den Zahlen 1 bis 6 bezeichnet; die drei Axen werden dann 1 : 4, 2 : 5 und 3 : 6. Die Figur 2 zeigt dieselben 3 Axen, deren Endpunkte demnach als der Ort der Kohlenstoffatome angenommen werden. Wenn nun ausser der axiären Bindung zweier Atome auch eine Bindung zwischen jedem Atom und einem Nachbaratom stattfinden soll, so kann dieses in gleichförmiger Weise nur dadurch geschehen, dass das Atom 2 an Atom 3, Atom 4 an 5 und 6 an 1 gebunden werden, oder auch 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 sich binden. Figur 2 zeigt den ersten Fall; die Figur wird für den zweiten Fall mit jener symmetrisch; jedes Atom ist nun an zwei andere gebunden, es hat folglich 2 Valenzen disponibel, und die gesättigte Wasserstoffverbindung ist C_6H_{12} oder Hexahydrobenzol.

Fig. 1

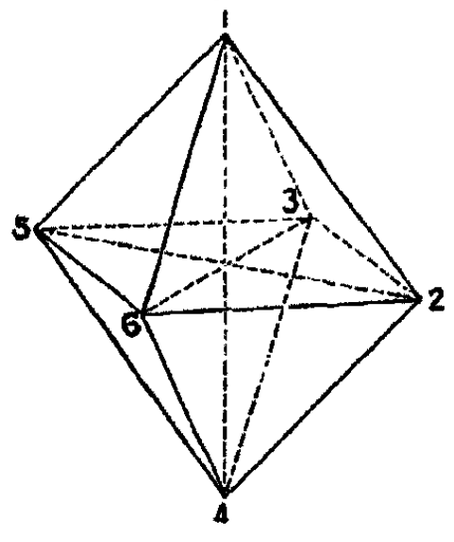
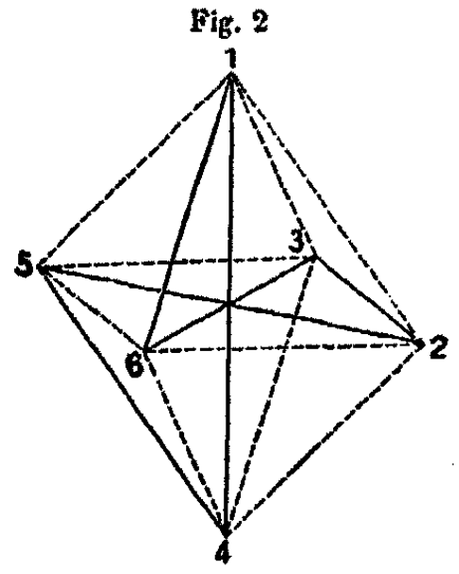


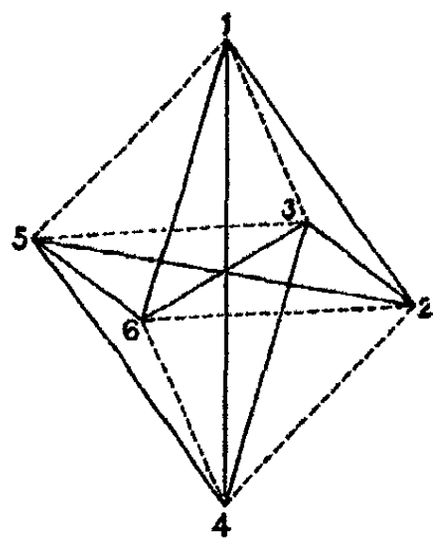
Fig. 2



Wenn nun für jedes Atom Kohlenstoff noch eine Bindung eintreten soll, wodurch von den vier Valenzen des Atoms nur eine zurückbleibt, so kann diese Forderung nur dadurch erfüllt werden, dass die Atome 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 sich durch eine Valenz binden; alsdann entsteht die in der Figur 3 dargestellte Form des Moleküls, welche dem Kohlenwasserstoff

C_6H_6, d. h. dem Benzolmolekül entspricht. In demselben ist dann jedes Atom Kohlenstoff an drei andere gebunden, und zwar so, dass diese drei Atome jedes einer der drei Axen angehört. So ist z. B. das Atom 1 mit den drei Atomen 2, 4 und 6 verbunden, welche den drei Axen 2 : 5, 1 : 4 und 3 : 6 angehören, und so auch für die anderen Atome. Beachtenswerth ist es, dass die drei mit demselben Kohlenstoffatome verbundenen Atome unter sich ungebunden aufgetreten, nämlich die Atome 2, 4 und 6, bezugsweise 1, 3 und 5. Das eine der drei Atome ist mit dem sie gleichzeitig bindenden Atome durch eine axiäre, die beiden anderen durch peripherische Bindungen verknüpft.

Fig. 8



Die Eigenschaften dieser sphärischen oder octaëdrischen Constitution des Benzolmoleküls sind dann:

1. Die sechs Atome Kohlenstoff sind gleichmässig in einer Kugelfläche vertheilt und entsprechen den Ecken eines regulären Octaëders.
2. Alle Kohlenstoffatome sind identisch; jedes derselben ist mit drei anderen durch eine axiäre (diametrale) und zwei peripherische Bindungen verknüpft.
3. Zweifache Substitutionsproducte sind nur zu dreien möglich; z. B. 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4, denn die Atome 2 und 6 sowie 3 und 5 sind gegenüber dem Atom 1 völlig identisch.
4. Die drei axiären, das Octaëder constituirenden Bindungen sind unlöslich, wogegen von den sechs peripherischen Bindungen sich jede zweite auslösen lässt, ohne die Stabilität des Axensystems aufzuheben.

Eine beträchtliche Erleichterung in der Benutzung der octaëdrischen Constitution wird erreicht, wenn man anstatt der perspectivisch dargestellten Form eine Projection derselben benutzt. Bekanntlich ist die Projection eines auf einer seiner Flächen liegenden Octaëders ein reguläres Sechseck. Wird die Fläche 1 : 3 : 5 als Grundfläche gewählt, so erhält man die in Figur 4 enthaltene Projection, in welcher die Zahlen dieselben Ecken bezeichnen, wie in den vorhergehenden Figuren. Die punktirten Linien 1 : 4, 2 : 5 und 3 : 6, welche als Diagonalen des Sechsecks erscheinen, sind die Projectionen der

Fig. 4

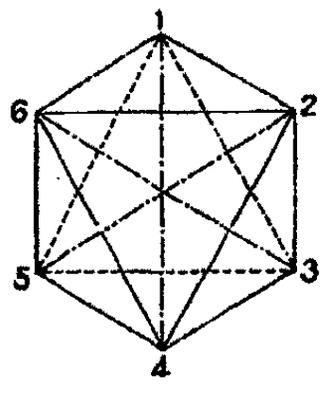
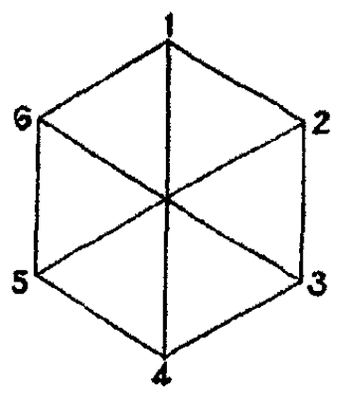


Fig. 5

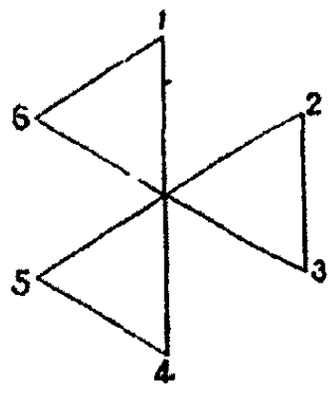


drei Axen des Octaëders. Wenn nun an den zwölf Kanten des Octaëders diejenigen weggelassen werden, welche nicht in der die Constitution des Benzols darstellenden Figur 3 enthalten sind, so folgt die Figur 5 als Projection des Benzolmoleküls.

Das reguläre Sechseck mit den drei Diagonalen ist schon vorher öfters als Ausdruck für die Constitution des Benzols benutzt worden; jetzt aber sieht man die eigentliche Bedeutung desselben als Projection des octaëdrisch geordneten Benzolmoleküls, und man erkennt den Unterschied zwischen den verschiedenen Bindungen; denn die Diagonalen entsprechen den Axen des Octaëders, die durch dieselben angedeuteten Bindungen sind folglich die drei axiären Bindungen; die übrigen sechs sind aber peripherische Bindungen zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen. Jene sind als unlösliche, diese aber als lösliche Bindungen angenommen. Auch folgt daraus der Unterschied zwischen den beiden in der Figur 5 scheinbar gleichen Bindungen 1 : 2 und 1 : 4, denn jene ist eine peripherische, diese eine axiäre. Die drei isomeren zweifachen Substitutionsproducte sind folglich wie vorher 1 : 2, 1 : 3 und 1 : 4, indem, wie oben gezeigt, die Atome 2 und 6 sowie 3 und 5 dem Atom 1 gegenüber völlig identisch sind. Die sogenannten Ortho- und Metaverbindungen entsprechen folglich einer Substitution an den beiden in einer Kante des Octaëders liegenden Kohlenstoffatomen, während die Paraverbindungen durch Substitution an zwei symmetrisch gelegenen, durch eine Axe verbundenen Kohlenstoffatomen entstehen. Die sogenannten symmetrischen dreifach substituirten Körper entsprechen leichtverständlich einer gleichzeitigen Substitution an den drei in einem Dreieck des Octaëders liegenden Atomen wie 1 : 3 : 5 oder 2 : 4 : 6, zwischen welchen keine Bindung stattfindet.

Die Additionsproducte entstehen durch Lösung einer oder mehrerer der pheripherischen Bindungen; die Addition findet demnach stets gleichzeitig an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen statt, d. h. an den beiden in einer Kante liegenden Atomen. Im Ganzen können drei peripherische Bindungen gelöst werden, ohne dass der octaëdrische Bau gestört wird, z. B. 2 : 3, 4 : 5 und 6 : 1. In diesem Falle entsteht das durch die Figur 2 dargestellte Molekül, welches dem Kohlenwasserstoff C_6H_{12} entspricht, und dessen Projection durch die beistehende Figur 6 gegeben ist; nur eine solche Verbindung lässt sich ableiten.

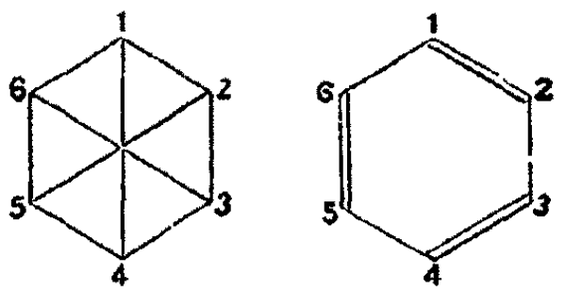
F ig. 6



Eine Vergleichung der in der Figur 5 gegebenen Projection des octaëdrisch geord-

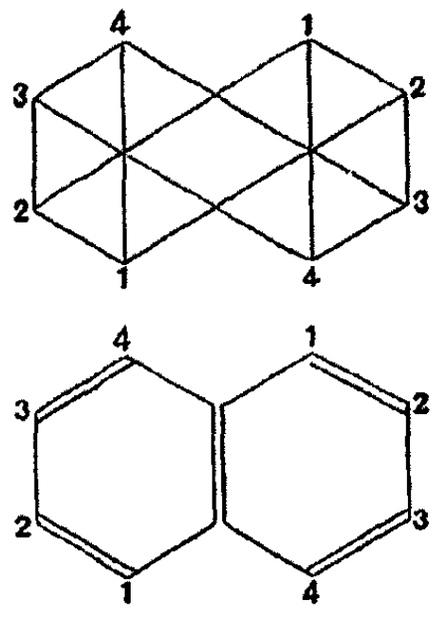
neten Benzolmoleküls mit dem von Kekulé zur Versinnlichung der Constitution des Benzols benutzten Sechseck (vergl. Figur 7) zeigt eine fast vollständige Uebereinstimmung. Der einzige Unterschied besteht darin, dass in diesem Sechseck drei doppelte Bindungen anstatt sechs einfacher in ersterer Figur enthalten sind. Nun ist aber nur die eine Hälfte jeder doppelten Bindung löslich; das Kekulé'sche Sechseck enthält folglich sechs unlösliche Bindungen, ebenso ist es der Fall mit der Projection des octaëdrischen Benzols; dieses enthält ebenfalls sechs unlösliche Bindungen, nämlich die drei axiären (die Diagonalen) und jede zweite der sechs peripherischen.

Fig. 7



Die graphische Darstellung sämmtlicher vom Benzol abgeleiteten Körper wird in beiden Fällen völlig dieselbe, so dass in dieser Beziehung eine völlige Uebereinstimmung herrscht; nur sind stets die doppelten Linien der einen Figur durch einfache Linien und Diagonalen der anderen Figur ersetzt. So wird z. B. die Constitution des Naphtalins in den beiden Fällen die in Figur 8 gegebene Form erhalten. Man erkennt gleich in der neuen Figur den Unterschied zwischen den vier Kohlenstoffatomen 1 und 4 einerseits und den anderen vier, den Zahlen 2 und 3 entsprechenden; denn jene sind durch eine axiäre 1 : 4, diese durch eine peripherische Bindung 2 : 3 verknüpft (vergl. Figur 1), und so geht es in allen anderen Anwendungen der neuen Form.

Fig. 8

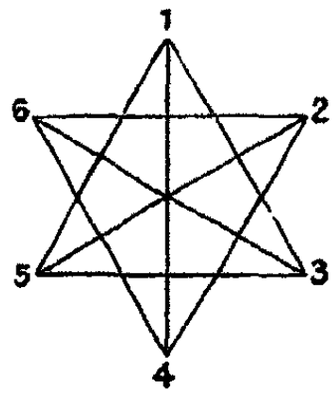


Erwägt man schliesslich, dass das in Figur 5 gegebene Sechseck mit drei Diagonalen sämmtliche aromatische Verbindungen ebenso leicht und übersichtlich wie das Kekulé'sche versinnlicht; dass es ferner als Projection einer sphärischen, die einfachsten Gleichgewichtsbedingungen befriedigenden Anordnung des Benzolmoleküls sich herausstellt, und dass es schliesslich die aus der Verbrennungswärme abgeleitete Forderung der neun einfachen Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen erfüllt, so darf man erwarten, dass das reguläre Sechseck mit den drei Diagonalen, als Projection des spärischen Baues des Benzolmoleküls, künftig zur Versinnlichung der Constitution der Benzolderivate benutzt werden wird, und dass man das übliche Sechseck mit den drei doppelten Bindungen verlassen wird, da dieses weder mit einer räumlichen Anordnung der Kohlenstoff-

atome des Benzolmoleküls vereinbar ist noch auch die Forderung an neun einfache Bindungen erfüllt.

Zur Vervollständigung werde ich nur hinzufügen, dass ausser der in Figur 3 gegebenen Anordnung noch eine andere Lage der sechs symmetrischen, peripherischen Bindungen denkbar wäre, nämlich so, dass dieselben den Kanten zweier entgegengesetzten Dreiecke, wie 1:3:5 und 2:4:6, entsprechen. Die Projection dieser Anordnung würde die beistehende Figur 9 geben, die auch als Benzolform bekannt ist. Da aber aus dieser Form kein symmetrisches Hexahydrobenzol sich ableiten lässt, so ist sie nicht als Constitutionsform für Benzol verwendbar.

Fig. 9



Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1886.

---

614. Georg Bender: Ueber Kohlensäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung über Kohlensäureäther[1]) hatte ich vergessen zu erwähnen, dass der dort als Anhydro-*o*-Amidophenylkohlensäure beschriebene Körper vielleicht mit von Groenvik[2]) und von Kalckhoff[3]) erhaltenen Substanzen identisch wäre.

Inzwischen hat Sandmeyer[4]), der den Groenvik-Kalckhoff'schen Körper auf einem neuen Wege erhalten hat, auf die Möglichkeit dieser Identität hingewiesen.

Nach dem unten Mitzutheilenden kann es keinem Zweifel unterliegen, dass das Oxymethenylamidophenol Sandmeyer's mit meiner Verbindung identisch ist.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2265.

[2]) Bull. soc. chim. 25, 177.

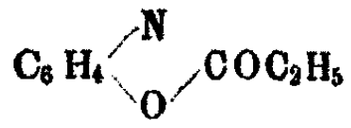
[3]) Diese Berichte XVI, 1828.

[4]) Diese Berichte XIX, 2655.

Sandmeyer nimmt für die fragliche Substanz die Constitution

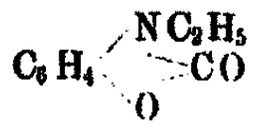


an, da er sie aus dem Aether



durch gelindes Erwärmen mit Salzsäure erhielt.

Ich hatte dagegen mit Rücksicht auf die Entstehung des Aethers



beim Behandeln der Verbindung mit alkoholischem Kali und Jodäthyl für denselben die Constitution



angenommen »vorausgesetzt, dass das Wasserstoffatom dieselbe Stelle einnimmt wie die Aethylgruppe im Aether«.

Nachdem nun durch Sandmeyer der isomere Aether aufgefunden worden ist, tritt die Substanz in vollkommene Analogie mit dem Carbostyril und dem Isatin, von welchen auch zwei isomere Aether existiren, in denen das Aethyl einmal am Stickstoff, das andere Mal am Sauerstoff sitzt.

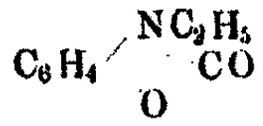
Es besitzt also der fragliche Körper ebenfalls neben seiner wahren Form, in der er für gewöhnlich existirt, eine Pseudoform, in die er bei manchen Reactionen übergeht.

Welche der beiden Constitutionsformeln die wahre Zusammensetzung des Körpers ausdrückt, lässt sich, wie ich glaube, nicht entscheiden; denn wenn die glatte Entstehung aus dem Lactimäther für die Lactimform spricht, so liegt doch in der Entstehung einer Phenylhydrazinverbindung ein ebenso starkes Argument für die Lactamformel.

Ich möchte hierbei erwähnen, dass ich aus dem Carbostyril keine Phenylhydrazinverbindung habe erhalten können.

Kalckhoff schreibt seinem Körper eine röthliche Farbe zu; ich erhielt denselben nach seiner Methode rein weiss; seine Angabe, dass die Acetylverbindung in Wasser unlöslich sei, ist unrichtig, da ich dieselbe aus Wasser umkrystallisiren konnte. Dagegen hatte ich früher in Folge der Benutzung eines schlechten Thermometers den Schmelzpunkt zu hoch gefunden; derselbe liegt in der That bei 137—138° und nicht bei 141°.

Bezüglich des Lactamäthers



trage ich noch nach, dass er bei 29° schmilzt, bei 100° im Rohr mit concentrirter Salzsäure erhitzt durchaus unverändert bleibt, dass er sich in kalter concentrirter Salzsäure löst und gleich darauf in Form eines höchst unbeständigen Chlorhydrats ausfällt. Er besitzt einen stark bitteren Geschmack.

615. K. Vallin: Ueber Toluol-*m*-Sulfosäure und ihre Salze.

(Eingegangen am 15. Novbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie bekannt, entsteht durch Behandlung von Toluol mit concentrirter Schwefelsäure ein Gemisch von *p*- und *o*-Monosulfosäuren. Beckurtz (diese Berichte X, 943) glaubte auch die *m*-Säure darin aufgefunden zu haben. Zu gleicher Zeit hatte ich und P. Klason (diese Berichte XII, 1848) eine Methode ausgearbeitet zur Trennung der Säuren und zugleich Reihen von verschiedenen Salzen dieser Säuren dargestellt. Es zeigte sich aber nachher durch R. Otto (diese Berichte XIII, 1292), dass das *m*-Amid von Beckurtz jedenfalls *p*-Amid beigemischt enthielt. Unsere *m*-Säure war in Folge dessen auch nicht rein. Ich habe daher die Untersuchung der *m*-Säure wieder aufgenommen und diese Säure aus *p*-Toluidin-*m*-Sulfosäure nach v. Pechmann dargestellt. *p*-Toluidin wurde mit seinem doppelten Gewicht Schwefelsäure etwa 20 Minuten bis 180° erhitzt. Nach dem Erkalten und Erstarren wurde etwas Wasser zugesetzt und darauf stark gepresst. Die erhaltenen *m*- und *o*-Säuren wurden darauf theils durch Umkrystallisirung, theils durch Abschlämmen getrennt. Ganz vollständig brauchen die Säuren nicht getrennt zu werden, da die Diazoverbindung der *o*-Säure in Wasser leicht, diejenige der *m*-Säure schwer löslich ist. Die Diazoverbindung der *m*-Säure wurde durch Kochen mit absolutem Alkohol in Toluol-*m*-Sulfosäure übergeführt. Die erhaltene Säure wurde in Bleisalz verwandelt und dieses durch Umkrystallisirung unter Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Toluol-*m*-Sulfosäure. Die Säure krystallisirt in feinen Nadeln oder dünnen Schuppen.

Kaliumsalz, $C_7H_7SO_3K + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt aus concentrirten Lösungen in dünnen Blättern, leicht löslich in Wasser, weniger löslich in Alkohol.

Natriumsalz, $C_7H_7SO_3Na + H_2O$, leicht löslich, krystallisirt in rechtwinkligen Tafeln.

Silbersalz, $C_7H_7SO_3Ag$, krystallisirt in stark glänzenden und schön ausgebildeten Prismen, leichter löslich als das entsprechende *o*- und *p*-Salz.

Calciumsalz, $(C_7H_7SO_3)_2Ca + 2^1/_2$ und $5H_2O$. Es krystallisirt theils mit $2^1/_2$, theils mit 5 Mol. Wasser. Wegen der Unbeständigkeit der Krystalle mit 5 Mol. Wasser ist die Wasserbestimmung etwas unsicher.

Baryumsalz, $(C_7H_7SO_3)_2Ba + H_2O$, krystallisirt in Warzen. 100 Theile Wasser von 15° lösen 15.5 Theile Salz.

Bleisalz, $(C_7H_7SO_3)_2Pb + 2H_2O$. leicht löslich, krystallisirt in Warzen oder nadelförmigen Krystallen.

Magnesiumsalz, $(C_7H_7SO_3)_2Mg + 8H_2O$, krystallisirt in prachtvollen monoklinen Krystallen.

Zinksalz, $(C_7H_7SO_3)_2Zn + 6H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln.

Cadmiumsalz, $(C_7H_7SO_3)_2Cl + 6H_2O$, krystallisirt in schönen, langgezogenen, glänzenden Prismen.

Mangansalz, $(C_7H_7SO_3)_2Mn + 6H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln zu Bündeln vereinigt.

Kupfersalz, $(C_7H_7SO_3)_2Cu + 7H_2O$, krystallisirt in langgezogenen blauen Prismen.

Chlorid, $C_7H_7SO_2Cl$. ist ein nicht in feste Form zu bringendes Oel.

Amid, $C_7H_7SO_2NH_2$, krystallisirt aus Wasser in Blättern vom Schmelzpunkt 107°, aus Alkohol in schönen monoklinen Krystallen vom Schmelzpunkt 108°. 1 Theil Amid löst sich in 376,7 Theilen Wasser von 14° und in 5,74 Theilen Alkohol von 14°.

Sulfhydrat, C_7H_7SH, wird nicht bei —20° fest. Siedepunkt 195—205°.

Von den Salzen der *o*- und *p*-Säure habe ich Controlldarstellungen gemacht und gefunden, dass das *p*-Natriumsalz anstatt mit 3 Mol. Wasser zu krystallisiren, entweder mit 2 Mol. in blättrigen Krystallmassen oder bei sehr niedriger Temperatur in rectangulären Tafeln wahrscheinlich mit 4 Mol. Wasser krystallisirt. Das Baryumsalz krystallisirt, wie schon Kelbe angegeben hat, entweder wasserfrei oder mit 3 Mol. Wasser. *p*-Sulfhydrat hat den Schmelzpunkt 43—44°, siedet bei 194°; *o*-Sulfhydrat schmilzt bei 15° und siedet bei 193°.

Die krystallographischen Untersuchungen der Salze der drei isomeren Sulfosäuren werden von Dr. Weibull ausgeführt.

616. Georg W. A. Kahlbaum: Apparat für Tensionsbestimmungen.

(Eingegangen am 22. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der von mir angewandte Apparat für Tensionsbestimmungen besteht im Wesentlichen aus 2 Theilen, dem Vorheizkasten No. 1 der nebenstehenden Figur und dem kupfernen Wasserbade No. 2, die beide durch eine doppelte, mittelst Messingverschraubung zusammengehaltene kupferne Rohrleitung $R\,1$ und $R\,2$ von je dem Durchmesser 5 cm und der Länge 140 cm verbunden werden.

(Siehe Holzschnitt auf Seite 2955.)

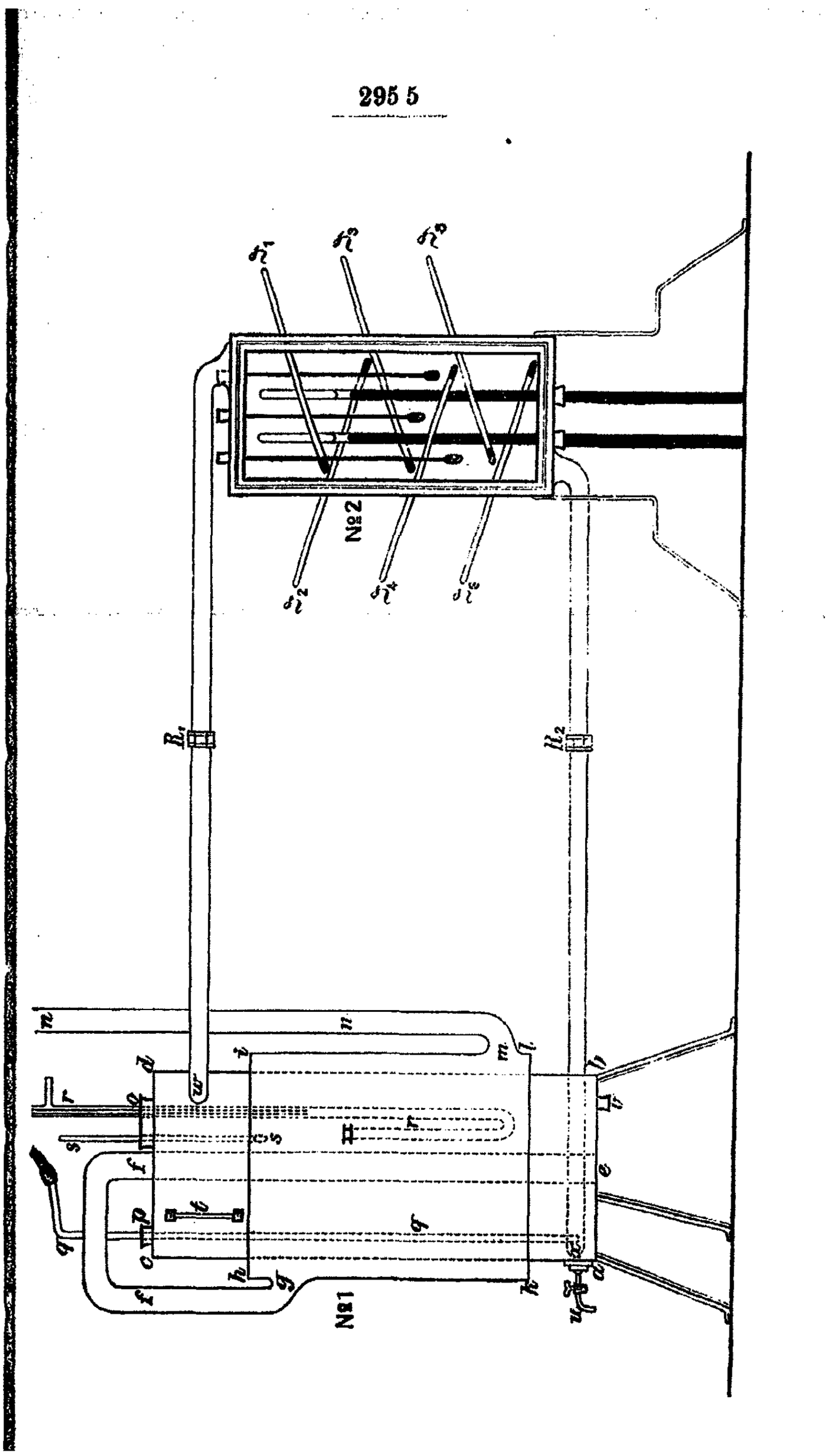
No. 1 ist ein oben und unten geschlossener Cylinder aus Weissblech *a b c d*, vom Durchmesser 25 cm und der Höhe 75 cm, in dessen Achse ein offenes Heizrohr *e f*, vom Durchmesser 6 cm eingeschmolzen ist, das nach doppelter Biegung bei *g* in den umhüllenden Blechmantel *h i k l* mündet, um bei *m* als Ableitungsrohr *n* denselben wieder zu verlassen. Auf den oberen Deckel *c d* des Cylinders sind 2 Stutzen aufgelöthet, von denen der weitere *o* einen Thermoregulator[1]) *r* und das Thermometer *s* trägt, während durch *p* ein weiteres Glasrohr *q* bis fast auf den Boden geführt ist. Ausserdem trägt der Cylinder noch einen Wasserstandsanzeiger *t* und einen Ableitungshahn *u*, dazu zum völligen Entleeren noch den Ablauf *v*. $R\,1$ verlässt oben, vorn, rechts bei *w*, $R\,2$ unten, hinten, links bei *x* No. 1 und münden $R\,1$ wiederum oben, vorn, rechts und $R\,2$ unten, hinten, links in N. 2.

No. 2, das kupferne Wasserbad wurde in zwei verschiedene Formen: α für die Vorversuche, β für die Definitivbestimmungen angewandt. Der Einfachheit wegen habe ich, da die Dimensionen bei beiden die gleichen, beide in einer Zeichnung dargestellt.

No. 2 α, eine kupferne Säule von quadratischer Grundfläche mit der Seitenlänge 18 cm und der Höhe 40 cm, von allen Seiten geschlossen, trug oben und unten an angegebener Stelle die festgenieteten Rohrleitungen $R\,1$ und $R\,2$, dazu auf der rechten und linken Seite je 3 Stutzen zur Einführung von 6 Thermometern, die in der Weise angeordnet waren, dass die Temperatur nicht nur, wie aus der Zeichnung ersichtlich, in verschiedenen Höhen, sondern auch durch wechselständige Anordnung von $\vartheta\,1$, $\vartheta\,3$, $\vartheta\,5$ wie von $\vartheta\,2$, $\vartheta\,4$, $\vartheta\,6$ sowohl im vorderen als im hinteren Theile des Apparates je an drei Stellen gemessen wurde.

Bei den endgiltigen Bestimmungen mit No. 2 β fehlten die 6 seitlichen Stutzen mit den Thermometern, die vordere und die hintere

[1]) Diese Berichte XIX, 2860.


№ 2
№ 1

Kupferwand war durch 2 zwischen Messingrahmen und Gummipackung ruhenden, je mit 20 Flügelschrauben festgehaltenen Spiegelglasscheiben ersetzt; in der Diagonale der Decke waren 3, ebenfalls zur Einführung von Thermometern dienende Stutzen angebracht, während der Boden in der von rechts nach links laufenden Halbirungslinie deren 2 weitere zur Einführung der Barometer bestimmte trug.

Aus dem Vorstehenden geht hervor, dass ich das Princip strömender Flüssigkeit, um im ganzen Beobachtungsraum eine gleichmässige Temperatur zu erzielen, anwendete. Die folgenden, aus einer grösseren Reihe von Versuchen gewählten Beispiele mögen beweisen, dass Strömen allein nicht genügt, den gewünschten Zweck zu erreichen.

Die 6 Thermometer zeigten des Morgens, nachdem der Apparat während der Nacht mit Wasser gefüllt gestanden hatte, Folgendes:

Zeit: 8 Uhr 3 Min.	ϑ 1 = 15.6°.	8 Uhr 3 Min.	ϑ 4 = 15.6°
2. III.	ϑ 1 = 15.8° [1]).		ϑ 5 = 15.6°
	ϑ 3 = 15.6°.		ϑ 6 = —

Es war also genügend gute Uebereinstimmung an den Thermometern und gleichmässige Temperatur im ganzen Apparate vorhanden.

Von den innerhalb der nächsten 24 Stunden erhaltenen 15 Beobachtungsreihen will ich nur 3 mittheilen:

Z. 9 Uhr 38 Min. s in No. 1 = 32.2°.		Z. 5 Uhr 20 Min. s in No. 1 = 68.3°.	
2. III.	ϑ 1 = 30.5°.	2. III.	ϑ 1 = 67.2°.
	ϑ 2 = 29.3°.		ϑ 2 = 66.7°.
	ϑ 3 = 28.3°.		ϑ 3 = 66.6°.
	ϑ 4 = 27.0°.		ϑ 4 = 66.6°.
	ϑ 5 = 26.3°.		ϑ 5 = 66.3°.
	ϑ 6 = 25.2°.		ϑ 6 = 66.2°.

Z. 9 Uhr 30 Min. s in No. 1 = 23.8°.		
3. III.	ϑ 1 = 22.7°.	
	ϑ 2 = 22.6°.	
	ϑ 3 = 22.4°.	
	ϑ 4 = 22.4°.	
	ϑ 5 = 22.3°.	
	ϑ 6 = 22.2°.	

[1]) Die hierbei benutzten Thermometer waren Geissler'sche Normalthermometer in $^{2}/_{10}$ Theilung mit Milchglasscala. Diese Art Thermometer hatten neben dem Vortheil leichten und schnellen Ablesens bei feineren Temperaturbestimmungen doch sehr grosse Nachtheile, welche auch die Schwankungen beim Ablesen erklären. Bei späteren Bestimmungen habe ich Thermometer von Tonnelot in Paris verwendet, die, auf dem Rohre selbst geätzt, in jeder Beziehung ganz vorzüglich gearbeitet waren, die sehr feine Theilung aber macht das Ablesen durch eine bewegte Wasserschicht hindurch recht schwierig.

Die Zahlen zeigen also, dass durch Strömen allein es nicht gelingt, dem ganzen Apparat eine gleichmässige Temperatur zu ertheilen.

Neben dem dem obigen Apparat zu Grunde liegenden Gedanken wurde früher besonders der gleiche Zweck durch Verwendung sogenannter Rührwerke zu erreichen gesucht, dieselben haben aber wesentliche Nachtheile, denn sie müssen, wenn sie nachhaltig und durchgreifend wirken sollen, im Bade selbst angebracht werden, müssen möglichst ständig, am besten durch ein mechanisches Triebwerk in Bewegung gehalten werden und wirken dann beim Beobachten durch die fast unvermeidlichen Erschütterungen beim Betrieb störend. Es wurde demnach von der Anwendung eines solchen abgesehen.

Die gesammten Beobachtungen zeigten deutlich, sehr viel besser als aus den wenigen mitgetheilten Daten ersichtlich, dass mit zunehmender Temperatur die Differenzen von ϑ 1 und ϑ 6 geringer wurden. Es war leicht zu schliessen, dass auch durch eine mechanische Verstärkung der Strömung das Gleiche erreicht werden würde, und in der That gelang es bald mit sehr einfachen Mitteln die Temperaturunterschiede vollkommen auszugleichen.

Durch den Stutzen p in No. 1 der Zeichnung wurde das etwa 10 mm im Lichten weite Glasrohr q bis fast auf den Boden des Vorheizkastens derart geführt, dass die untere Oeffnung sich in nächster Nähe der Ausströmungsöffnung x von R 2 befand. Das obere Ende des Rohres wurde mit einem sonst für die Glasbläserlampe benutzten Wassertrommelgebläse in Verbindung gesetzt und Luft hindurchgepresst. Die im Wasser aufsteigenden Luftblasen genügten vollständig, die Strömung soweit zu verstärken, dass nun eine gleichmässige einheitliche Temperatur im ganzen Apparat hergestellt war, wie die folgenden Zahlen beweisen werden:

Vor dem Durchleiten von Luft:

Zeit: 4 Uhr 0 Min.	ϑ 1 = 48.5°.	4 Uhr 0 Min.	ϑ 4 = 48.2°.
27. III. 85.	ϑ 2 = 48.4°.		ϑ 5 = 48.2°.
	ϑ 3 = 48.3°.		ϑ 6 = 48.1°.

Nach dem Durchleiten von Luft:

Z. 4 Uhr 30 Min.	ϑ 1 = 48.4°.	Z. 9 Uhr 30 Min.	ϑ 1 = 73.9°. [1])
27. III.	ϑ 2 = 48.5°. [1])	27. III.	ϑ 2 = 74.0°.
	ϑ 3 = 48.5°.		ϑ 3 = 74.0°.
	ϑ 4 = 48.4°.		ϑ 4 = 74.0°.
	ϑ 5 = 48.5°.		ϑ 5 = 74.1°.
	ϑ 6 = 48.5°.		ϑ 6 = 74.0°.

[1]) Siehe Anmerkung S. 2956.

Z. 12 Uhr 30 Min. ϑ 1 = 38.7°.
28. III. ϑ 2 = 38.8°. [1])
ϑ 3 = 38.8°.
ϑ 4 = 38.7°.
ϑ 5 = 38.8°.
ϑ 6 = 38.8°.

Die vorbeschriebene Anordnung löst also eine der hauptsächlichsten Aufgaben, die bei Tensionsbestimmungen in Betracht kommen, nämlich die Temperatur der ganzen, die Barometer umgebenden Wassersäule auf gleichmässiger Höhe zu halten; mit dem im vorigen Hefte dieser Berichte beschriebenen Thermoregulator gelingt das auch, wie gezeigt, beliebig lange Zeit, so dass eine gemeinschaftliche Anwendung beider den ganzen Apparat für Tensionsbestimmungen sehr wohl geeignet macht.

Zu bemerken bleibt noch, dass die durch den Luftdurchtritt hervorgebrachten Erschütterungen bei den von mir gewählten Verhältnissen des Apparates nicht in dem Maasse starke sind, dass sie den Beobachtungen der Quecksilbermenisken auch mit dem Kathetometer hinderlich wären.

Um Temperaturen auch über 100° noch mit in den Bereich meiner Untersuchungen ziehen zu können, habe ich auch die Wirksamkeit des Apparates bei einer Füllung mit Leinöl untersucht, bin jedoch trotz langer und eingehender Versuche dabei nicht zu befriedigenden Resultaten gelangt.

Basel, den 18. November 1886.

---

617. R. Finkener: Ueber das Verhalten des Strontiumoxyddihydrats gegen trockne Kohlensäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Etwa 6 g Strontiumcarbonat, dargestellt aus reinem Strontiumnitrat und Ammoniumcarbonat, wurden in einem Platintiegel bei beginnender Weissgluth bis zum constanten Gewicht erhitzt. Das entstandene etwas gesinterte Oxyd wurde aus dem Tiegel in eine gewogene Kugelröhre gefüllt. Aus dem Gewicht des nochmals erhitzten Tiegels mit dem kleinen Rest des Oxyds und aus dem der Kugelröhre ergiebt

---

[1]) Siehe Anmerkung S. 2956.

sich das Gewicht des Oxyds und des bei der Ueberführung des Oxyds aufgenommenen Wassers

4.1187 g Oxyd 0.0048 g Wasser.

Die Kugelröhre wurde dann mit einem kleinen etwas Wasser enthaltenden Kölbchen verbunden und ausgepumpt. Das Oxyd erwärmte sich zunächst stark und blieb längere Zeit etwas warm. Nach beinahe erfolgter Abkühlung wurde die Kugelröhre einige Stunden zwischen 30° und 35° erwärmt, dann abgekühlt und nach dem Einströmenlassen von Luft gewogen.

Aufgenommenes Wasser 1.6311 g.

Die Theorie (Sr = 87.7 Pelouze, H = 1, O = 16) verlangt für das Dihydrat 1.4298 g.

Die erhaltene wasserreichere Substanz wurde in einer reinen Wasserdampf-Atmosphäre von etwa 16 mm Spannung erwärmt. Bei sehr langsam steigender Temperatur liess die Wasserabgabe über 40° schnell nach und hörte bei 43° auf. Die Wägung ergab

Aufgenommenes Wasser 1.4261 g.

Bei weiterem Erhitzen unter den vorigen Umständen trat erst bei etwa 60° wieder Wasser auf, bei 70° reichlich. Nachdem der Inhalt der Kugel eine kurze Zeit bei 20° wieder in der Wasserdampf-Atmosphäre gewesen war und Wasser aufgenommen hatte, betrug das Gewicht des Wassers

1.66 g.

Nach erneutem Trocknen bei 50° in der Wasserdampfatmosphäre von 16 mm Spannung trat bei Erhöhung der Temperatur auf 55° kein Wasser auf.

Aufgenommenes Wasser 1.4263 g.

Die Kugelröhre mit dem Dihydrat wurde nun zwischen Röhren, welche Phosphorsäureanhydrid enthielten, in einen Kohlensäurestrom eingeschaltet. Nach Verdrängung der Luft fing die Absorption der Kohlensäure unter auftretender Erwärmung langsam an und wurde schneller mit steigender Temperatur, wobei sich Wasser in Tropfen in der Kugel condensirte. Es scheint, als ob die Absorption am lebhaftesten ist in der Nähe der Zersetzungstemperatur des Dihydrats in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre. Nach 3 Stunden zeigte sich noch eine langsame Absorption; die Hähne am Anfang der Kugelröhre und am Ende des folgenden Wasser-Absorptionsapparats wurden geschlossen und 19 Stunden später wieder geöffnet, es war noch Kohlensäure absorbirt worden. Zum Abdestilliren des Wassers wurde darauf die Kugelröhre auf 140°—150° erhitzt, bis bei 130° sich auch beim Abkühlen kein Wasser aus dem Kohlensäuregas mehr condensirte. Nach langsamem Abkühlen und Füllen mit trockener Luft ergab die Wägung am folgenden Tage

Gewichtszunahme der Kugel mit dem trocknen Oxyd 1.7574 g
» des Wasser-Absorptionsapparats . . 1.3540 »

Die vollständige Ueberführung des Dihydrats in normales trocknes Strontiumcarbonat verlangt für die angeführten Zunahmen

1.7476 g und 1.4263 g.

Bei dem ferneren Durchleiten von Luft wurde das austretende Gas durch Barytwasser geleitet. Das Letztere trübte sich sofort sehr stark. Als darauf die Kugelröhre über 150° erhitzt wurde, trat aufs Neue Wasser auf, und beim Steigern der Temperatur von 300° auf etwa 350° wiederholte sich diese Erscheinung. Die Wägung ergab für die angeführten Grössen

1.7096 g und 1.3979 g

und nach nochmaligem Erhitzen bis über 400°, wobei wieder Wasser beobachtet wurde,

1.7074 g und 1.4007 g.

Die Summe der beobachteten Zahlen-Paare giebt das Gewicht des von dem Oxyd aufgenommenen Wassers und der von dem Hydrat absorbirten Kohlensäure an. Sie ist gefunden

nach dem Erhitzen bis etwa 145° zu 3.1114 g
» » » » » 350° » 3.1075 »
» » » » über 400° » 3.1081 »

Die Differenz von 3.9 mg zwischen der ersten und zweiten Summe rührt von der ausgetretenen Kohlensäure her; ob diese sich aus der Substanz in der Luft-Atmosphäre über Nacht entwickelt hat, oder ob der Ersatz des Kohlensäuregases durch trockne Luft am Tage vorher nicht vollständig gewesen ist, mag dahingestellt sein. Selbst wenn man die 3.9 mg von der Gewichtszunahme der Kugelröhre nach dem Erhitzen bei 145° abzieht, bleibt diese um 5.9 grösser, als die der vollständigen Ueberführung in trocknes normales Strontiumcarbonat entsprechende. Die Substanz in der Kugelröhre enthält 0.0664 g Kohlensäure zu wenig, dagegen 0.0723 g Wasser. Man kann dieselbe daher nicht als ein Gemenge von normalem Carbonat und Oxydhydrat ansehen, ein so wasserreiches Hydrat existirt bei 140° nicht, sie wird ein basisches Carbonat mit Krystallwasser enthalten.

In dem auf über 400° erhitzten Rückstand wurden 1.6781 g Kohlensäure gefunden. Aus dem ermittelten Gewichte der Apparate nach dem Erhitzen bis 350° und über 400° ergeben sich 1.6812 g und 1.6818 g Kohlensäure.

Bei der Bestimmung der Kohlensäure bläuten schon die ersten Stückchen der Substanz das mit etwas Lakmustinctur gefärbte Wasser sehr stark.

Bei einem zweiten Versuche hielten unter 16 mm Druck bei 50° 4.0763 g Strontiumoxyd 1.4111 g Wasser zurück.

Die Theorie verlangt für das Dihydrat 1.4151 g.

Als nun die Absorption der Kohlensäure vor sich ging, wurde die Kugel mit der Substanz in Wasser von 50° getaucht, um einer durch die Erwärmung etwa eintretenden Entwässerung des Dihydrats vorzubeugen. Nach 24 Stunden wurde das Kohlensäuregas durch trockne Luft ersetzt. Die Wägung ergab:

Gewichtszunahme der Kugel mit dem trocknen Oxyd 3.0497 g
» des Wasser-Absorptionsapparats . . 0.0341 »

Als durch einstündiges Durchleiten von Kohlensäuregas die Apparate wieder mit diesem Gase gefüllt waren, betrugen die obigen Gewichtszunahmen

3.0392 g und 0.1141 g.

Nach erneutem Ersatz des Kohlensäuregases durch trockne Luft, wobei das austretende Gas durch einen gewogenen Kohlensäure-Absorptionsapparat geleitet wurde, lieferte die Wägung für die Gewichtszunahmen: 2.9762 g und 0.1122 g, für die ausgetretene Kohlensäure 0.1730 g.

Nach dem ersten Durchleiten der Kohlensäure waren demnach aufgenommen Wasser und Kohlensäure 3.0838 g, nach dem zweiten Durchleiten 3.0884 g. Die Absorption von Kohlensäure war daher nach 24 Stunden noch nicht beendet gewesen.

Die Verdrängung des Kohlensäuregases durch Luft hat eine Gewichtsabnahme der beiden Apparate um 0.0649 g herbeigeführt, während 0.1730 g Kohlensäure ausgetreten sind. Hiernach sind 0.1643 g Kohlensäuregas durch Luft ersetzt und 0.0087 g in der Kohlensäure-Atmosphäre absorbirt gewesene Kohlensäure in der Luft-Atmosphäre wieder gasförmig geworden.

Zum Abdestilliren des Wassers wurde die Kugel nun 2 Stunden lang von 110—127° erwärmt, bis bei 110° sich auch beim Abkühlen des ableitenden Rohres mit Aether kein Wasser mehr condensirte. Der durchgehende Strom von trockner Luft passirte vor dem Austreten einen gewogenen Kohlensäure-Absorptionsapparat. Die Wägung ergab

Gewichtszunahme der Kugel mit dem trocknen Oxyd 1.7379 g
» des Wasser-Absorptions-Apparates 1.3494 »
» » Kohlensäure-Absorptions- » 0.0005 »

Die vollständige Ueberführung in normales trocknes Carbonat würde für die erste Grösse 1.7296 g und für die zweite 1.4111 g liefern.

Es sind daher 0.0516 g Kohlensäure zu wenig aufgenommen und 0.0617 g Wasser zurückgehalten.

Nach dem Erhitzen bis zur beginnenden dunklen Rothgluth, wobei Wasser auftrat und das Volumen des bis dahin lockeren Pulvers in

der Kugelröhre sich verringerte, wurden für die angeführten Gewichtsabnahmen ermittelt: 1.6802 g, 1.4103 g, 0.0000 g.

Für das Gewicht des von dem trockenen Oxyd aufgenommenen Wassers und der von dem Dihydrat absorbirten Kohlensäure liefern die Beobachtungen

nach dem Erhitzen bis 130° . . . . . 3.0891 g
» » » » zur dunkeln Rothgluth 3.0905 »

Der Inhalt der Kugel war wenig zusammengebacken und theilte Wasser eine stark alkalische Reaction mit. Er lieferte 1.6791 g Kohlensäure.

Nach den angegebenen Gewichtszunahmen waren in der Substanz enthalten nach dem Erhitzen bis 130° 1.6780 g Kohlensäure, bis zur dunklen Rothgluth 1.6794 g.

Bei einem dritten Versuche wurden etwa 0.5 g Strontiumoxyd in Dihydrat übergeführt. Dasselbe wurde 3 Stunden lang der Einwirkung einer Atmosphäre von Kohlensäure ausgesetzt und dann bei 130° getrocknet. Die entstandene Substanz reagirte nach dem Befeuchten nicht alkalisch, gab bei stärkerem Erhitzen bis zur beginnenden Rothgluth Wasser ab und zeigte nun eine stark alkalische Reaction.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende:

Ein wasserreicheres Strontiumoxydhydrat geht bei 50° in einer reinen Wasserdampf-Atmosphäre von 16 mm Spannung in ein Dihydrat über.

Das Dihydrat wird durch trockne Kohlensäure zersetzt, indem sich sofort nicht ausschliesslich Carbonat, sondern auch ein wasserhaltiges basisches Carbonat bildet, welches in einer Kohlensäure-Atmosphäre nur langsam Kohlensäure absorbirt und neutral reagirt. Diese Verbindung wird bei 120° innerhalb einiger Stunden nicht vollständig entwässert, verliert beim stärkeren Erhitzen allmählich Wasser und wird mit Verlust von allem Wasser ohne Abgabe von Kohlensäure bei beginnender dunklen Rothgluth zersetzt. Das Zersetzungsproduct reagirt nach dem Zusammenbringen mit Wasser alkalisch.

Herr Carl Heyer hat aus ähnlichen von ihm angestellten Versuchen gefolgert, dass das Dihydrat innerhalb weniger Stunden durch trockne Kohlensäure vollständig in Carbonat übergeführt werde. Er stützt diese Behauptung:

1) auf die Gewichtszunahme, welche das Hydrat beim Behandeln mit Kohlensäure nach dem Trocknen erfährt;
2) auf die Menge des aufgetretenen Wassers;
3) auf die neutrale Reaction des Productes.

Ich bemerke: Zu 1. Wenn die Behauptung richtig ist, so muss die Gewichtszunahme stimmen; wenn die Gewichtszunahme stimmt, kann aber die Behauptung falsch sein.

Zu 2. Der Nachweis, dass ausser diesem Wasser kein anderes vorhanden ist, ist meiner Meinung nach ungenügend. Der Wassergehalt der untersuchten Substanz zu Anfang des Versuchs ist durch nur eine Analyse aus der Differenz bestimmt und der Wassergehalt zu Ende des Versuchs gar nicht.

Zu 3. Es giebt auch ein neutral reagirendes basisches Carbonat.

---

618. George Gerson: Ueber einige Abkömmlinge der Brenztraubensäure.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCLXV.]

(Eingegangen am 26. November.)

Im vorigen Jahre veröffentlichte Herr Schiller-Wechsler[1]) eine Abhandlung, in welcher er die Darstellung einer Anilidobrenzweinsäure (α-Methyl-α-Anilidobernsteinsäure) beschreibt.

Ich beabsichtige, im Folgenden über einige von mir auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann angestellte Versuche zur Synthese des nächst niedrigeren Homologons dieser Verbindung, nämlich der Anilidoisobernsteinsäure, sowie über einige andere Derivate der Brenztraubensäure zu berichten.

Mein Ausgangsmaterial bildete das Kaliumsalz des Cyanhydrins der Brenztraubensäure, $CH_3 . C\begin{cases}OH\\CO_2K\\CN\end{cases}$, welches zuerst von Böttinger[2]) erhalten wurde. Die Verbindung entsteht, wenn man zu in Alkohol suspendirtem Cyankalium unter fortwährendem Kochen Brenztraubensäure langsam zutropfen läset. Man erhält beim Erkalten der Lösung den Körper in Krystallen vom Schmelzpunkt 151°, welche ein Molekül Krystallalkohol enthalten.

Da ein Versuch, in dieser Verbindung die Hydroxylgruppe direct durch den Anilinrest $-NHC_6H_5$ zu ersetzen, erfolglos war, so stellte ich zunächst durch Digestion des Kaliumsalzes mit Jodäthyl in alkoho-

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1037.

[2]) Diese Berichte XIV, 871.

lischer Lösung den α-Cyan-α-oxypropionsäureäthyläther dar. Diese Verbindung, welcher die Formel $CH_3 . C\begin{<}{OH}{CO_2C_2H_5}{CN}$ zukommt, ist ein schwer isolirbares Oel und wurde daher nicht analysirt, sondern sogleich weiter verarbeitet.

α-Anilido-α-cyanpropionsäureäthyläther,

$$CH_3 . C\begin{<}{NHC_6H_5}{CO_2C_2H_5}{CN}.$$

Digerirt man die alkoholische Lösung des α-Cyan-α-oxypropionsäureäthyläthers mit Anilin 24 Stunden bei 80°, so erhält man beim Verdunsten grosse, durchsichtige Würfel, welche in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Benzol sind. Ich reinigte sie durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 101.5°.

Bei der Analyse wurden folgende auf die obige Formel stimmende Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	
C_{12}	144	66.06	66.05	65.83	—	—	pCt.
H_{14}	14	6.42	6.88	6.53	—	—	»
N_2	28	12.85	—	—	13.04	12.91	»
O_2	32	14.67	—	—	—	—	»
	218	100.00					

Herr Dr. Oebbecke hatte die Güte, die Krystalle zu messen, und erhielt folgende Resultate:

Krystallsystem: rhombisch.

Aus den Winkeln m : m (110 : 1$\bar{1}$0) = 38° 19′ und q : c (011 : 001) = 57° 24′ berechnet sich das Axenverhältniss:

a : b : c = 0.79023 : 1 : 1.56366.

Beobachtete Formen:

∞P (110) vorherrschend, ∞$\bar{P}$∞ (100), ∞$\breve{P}$∞ (010) schmal, $\breve{P}$∞ (011) ziemlich gross, $\bar{P}$∞ (100) kleiner als $\breve{P}$∞.

	Gemessene Winkel		Berechnet
m : m	110 : 1$\bar{1}$0	= 38° 19′	—
q : c	011 : 001	= 57° 24′	—
r : c	101 : 001	= 63° 3′	63° 11′

In der Prismenzone treten noch schmale Flächen auf, welche aber sehr undeutliche Bilder gaben. (Die optische Axenebene scheint in ∞$\bar{P}$∞ zu liegen, Axen parallel b.) Auch die optische Untersuchung weist auf das rhombische Krystallsystem.

Anilidoisosuccinaminsäureäthyläther, $CH_3 . C\begin{cases}NHC_6H_5\\CO_2C_2H_5\\CONH_2\end{cases}$.

Wenn man das oben beschriebene Nitril mit concentrirter Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung der Krystalle stehen lässt, alsdann in Wasser giesst und mit Ammoniak unter Kühlung neutralisirt, so scheidet sich ein brauner Körper aus, der durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol in weissen, feinen Nadeln erhalten wird, welche in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in kochendem, leicht löslich in Salzsäure, Alkohol, Benzol, unlöslich in Ligroïn sind. Die Verbindung schmilzt bei 86°. Sie bildet mit Salzsäure ein krystallinisches Salz, das in Wasser leicht löslich ist, jedoch nicht näher untersucht wurde.

Die Analyse dieser Verbindung ergab Zahlen, welche mit den für einen Anilidoisosuccinaminsäureäthyläther von der Formel $CH_3 . C\begin{cases}NHC_6H_5\\CO_2C_2H_5\\CONH_2\end{cases}$ berechneten Werthen übereinstimmen.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	
C_{12}	144	61.02	61.02	60.73	—	—	pCt.
H_{16}	16	6.78	7.25	7.11	—	—	»
N_2	28	11.86	—	—	11.98	11.90	»
O_3	48	20.34	—	—	—	—	»
	236	100.00					

Um das Amid in die entsprechende Säure überzuführen, wurde dasselbe mit Natronlauge gekocht, bis die Ammoniakentwicklung aufgehört hatte. Die neutralisirte Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert, mit Bleiacetat gefällt und das so erhaltene Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die freie Säure wurde in weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 160° erhalten und ergab bei der Analyse Zahlen, aus denen sich die Formel $C_9H_{11}NO_2$ berechnet.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	
C_9	108	65.45	65.33	65.12	—	—	pCt.
H_{11}	11	6.73	6.99	7.62	—	—	»
N	14	8.49	—	—	8.61	9.04	»
O_2	32	19.33	—	—	—	—	»
	165	100.00					

Die Analyse sowie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung stimmen für die von Stephan und Tiemann[1]) dargestellte α-Ani-

[1]) Diese Berichte XV, 2036.

lidopropionsäure, $CH_3.CH<^{NHC_6H_5}_{CO_2H}$, deren Schmelzpunkt die Verfasser zu 162° angeben. Hieraus geht hervor, dass beim Kochen mit Natronlauge sich Kohlensäure abgespalten hat.

Andere von mir angestellte Versuche, um zu der Anilidoisobernsteinsäure oder dem Aethyläther derselben zu gelangen, blieben gleichfalls erfolglos.

Im Folgenden sind einige Versuche beschrieben, welche ich angestellt habe, um die Reactionsfähigkeit verschiedener anderer primärer, sowie einiger secundärer Amine gegen den α-Cyan-α-oxypropionsäureäthyläther zu prüfen.

α-(*o*-Toluido-)α-cyanpropionsäureäthyläther,

$$CH_3.C<^{NHC_7H_7}_{CO_2C_2H_5}_{CN}.$$

Nach 8stündigem Digeriren des Aethers mit *o*-Toluidin bei 80° schieden sich beim Verdunsten rosettenförmig gruppirte Nädelchen von grüner Farbe ab. Durch Umkrystallisiren erhielt man sie schneeweiss, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol, leicht löslich in Benzol. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 93°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{13}	156	67.24	67.06	—	pCt.
H_{16}	16	6.90	7.08	—	»
N_2	28	12.07	—	12.26	»
O_2	32	13.79	—	—	»
	232	100.00			

o-Toluidoisosuccinaminsäureäthyläther, $CH_3.C<^{NHC_7H_7}_{CO_2C_2H_5}_{CONH_2}$.

Das Nitril wurde in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, nach 24 Stunden in Wasser gegossen und unter Kühlen mit Ammoniak neutralisirt. Es schied sich dabei eine schmierige Masse aus, die nach mehrfachem Umkrystallisiren in langen, durchsichtigen Nadeln erhalten wurde. In all seinen Eigenschaften verhält sich der Körper dem Anilidoderivat sehr ähnlich; er ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol.

Bei der Analyse wurden Werthe erhalten, welche mit den für die oben angegebene Formel berechneten übereinstimmen.

	Theorie		Versuch I.	II.	
C_{13}	156	62.40	62.15	—	pCt.
H_{18}	18	7.20	7.63	—	»
N_2	28	11.20	—	11.31	»
O_3	48	19.20	—	—	»
	250	100.00			

Das Amid wurde mit Kalilauge gekocht, solange eine Ammoniakentwicklung stattfand. Die neutralisirte und mit Essigsäure angesäuerte Lösung liess auf Zusatz von Bleiacetat ein schwerlösliches Bleisalz ausfallen, welches, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, eine Säure lieferte, die in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 116° krystallisirte. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Benzol.

Die Elementaranalyse gab Werthe, welche nicht auf die erwartete *o*-Toluidoisobernsteinsäure, sondern auf die Formel einer *o*-Toluidopropionsäure, $CH_3 . CH<^{NHC_7H_7}_{CO_2H}$ stimmen.

	Theorie		Versuch I.	II.	
C_{10}	120	67.04	66.76	—	pCt.
H_{13}	13	7.26	7.65	—	»
N	14	7.82	—	8.23	»
O_2	32	17.88	—	—	»
	179	100.00			

Die *o*-Toluidopropionsäure ist von Stephan und Tiemann[1]) dargestellt, jedoch kein Schmelzpunkt und keine Analyse angegeben worden, so dass eine Identificirung mit der von mir gefundenen Säure nicht möglich war.

α-(*p*-Toluido-)*α*-Cyanpropionsäureäthyläther,

$$CH_3 . C<^{NHC_7H_7}_{CO_2C_2H_5}_{CN}.$$

Erst nach 72stündigem Digeriren bei 100° schien eine Reaction eingetreten zu sein. Das Product roch sehr stark nach Blausäure und hinterliess beim Verdunsten eine braune, schmierige Masse, die erst bei längerem Stehen unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrte. Um den Körper von dem anhaftenden Oel zu befreien, wurde er auf poröse Thonplatten gebracht. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhielt man schwach bräunliche, glänzende Flitterchen, schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und Benzol. Der Körper schmilzt bei 80.5°.

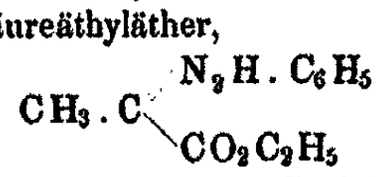
[1]) Diese Berichte XV, 2039.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.	
C_{13}	156	67.24	66.83	—	pCt.
H_{16}	16	6.90	7.42	—	»
N_2	28	12.07	—	12.37	»
O_2	32	13.79	—	—	»
		100.00			

Mit Phenylhydrazin reagirte der α-Oxy-α-cyanpropionsäureäther sehr leicht. Schon nach 12stündiger Digestion bei 60° war eine Reaction eingetreten. Trotz der kurzen Reactionszeit und der niedrigen Temperatur roch das Product stark nach Blausäure. Beim Verdunsten schieden sich schöne, gelbe Nadeln ab, welche beim Kochen mit Natronlauge keine Blausäure abspalteten. Nach mehrfachem Umkrystallisiren erhielt ich lange, gelbe Spiesse, die bei 116° schmolzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 13.58 pCt. Stickstoff.

Sowohl diese Analyse als auch der Schmelzpunkt weisen darauf hin, dass unter Blausäureabspaltung der Fischer'sche[1]) Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthyläther,

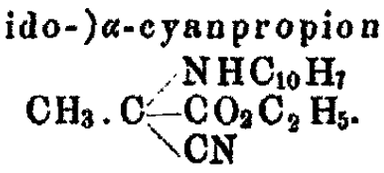


der bei 114—115° schmilzt und 13.60 pCt. Stickstoff verlangt, erhalten wurde.

Ein Versuch, an diese Verbindung ein zweites Molekül des α-Oxy-α-cyanpropionsäureäthers anzulagern, blieb erfolglos.

Metanitranilin konnte in keiner Weise mit dem α-Oxy-α-cyanpropionsäureäther in Reaction gebracht werden.

α-(α-Naphtylamido-)α-cyanpropionsäureäthyläther,



Der Aether wird 12 Stunden bei 80° mit der berechneten Menge α-Naphtylamin behandelt. Ich erhielt eine schwarze, schmierige Masse, die durch vielfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine, weisse Blättchen bildet. Dieselben sind schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Benzol.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 134°, ihre Analyse ergab folgende Werthe:

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2243.

	Theorie		Versuch I.	II.	
C_{16}	192	71.64	71.21	—	pCt.
H_{16}	16	5.97	6.15	—	»
N_2	28	10.45	—	10.72	»
O_2	32	11.94	—	—	»
	268	100.00			

α-Naphtylamidoisosuccinaminsäureäthyläther,



Der oben beschriebene Körper wird in analoger Weise wie die anderen Nitrile 24 Stunden in concentrirte Schwefelsäure gebracht. Beim Neutralisiren mit Ammoniak fällt ein schwärzlicher Körper aus, der durch Umkrystallisiren schliesslich in langen, weissen Nadeln erhalten wird. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heissem Wasser mit gelber Farbe und mit schöner grüner Fluorescenz, leicht löslich in Alkohol und Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 159°.

Bei der Analyse wurden erhalten:

	Theorie		Versuch I.	II.	
C_{16}	192	67.13	66.84	—	pCt.
H_{18}	18	6.30	6.67	—	»
N_2	28	9.79	—	9.67	»
O_3	48	16.78	—	—	»
	286	100.00			

α-(β-Naphtylamido-)α-cyanpropionsäureäthyläther,



Nach 24stündigem Kochen des α-Oxy-α-cyanpropionsäureäthers mit β-Naphtylamin hatten sich an den Gefässwänden kleine Rosetten angesetzt, welche in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, leichter löslich in heissem Alkohol und Benzol waren. Sie zersetzen sich unter Bräunung, ohne zu schmelzen, bei circa 200°. Die erhaltene Substanzmenge reichte nur zu einer Stickstoffbestimmung aus:

	Berechnet	Gefunden
N	10.45	10.57 pCt.

Ein Versuch, Methylanilin mit dem α-Oxy-α-cyanpropionsäureäther in Reaction zu bringen, ergab ein negatives Resultat.

619. Eug. Mentha und K. Heumann: Ueber Derivate des Paramonochlorazobenzols.

(Eingegangen am 23. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie in unserer vorigen Mittheilung (Diese Berichte XIX, 1686) angegeben wurde, gelingt es nicht Monochlorparahydrazobenzol, durch Behandlung mit Säuren, in eine Diamidodiphenylverbindung umzulagern, da sofort Spaltung in Monochlorazobenzol, Anilin und Parachloranilin eintritt. Ein Versuch, auf dem schon von G. Schultz (Diese Berichte XVII, 464) eingeschlagenen Wege der Ueberführung von Azokörpern durch Zinnchlorür und Schwefelsäure in Diamidodiphenylderivate, ergab bei Anwendung auf Paramonochlorazobenzol in der That ein Diphenylderivat.

Zu diesem Zwecke wurde Monochlorazobenzol in Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit Zinnchlorür und ein Paar Tropfen Schwefelsäure in der Kälte digerirt. Schon nach einer Stunde entstand ein weisses Zinndoppelsalz, welches in Wasser kaum löslich war. Nach Verjagen des Alkohols wurde das Ganze mit Wasser versetzt und das Zinn mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Filtriren wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte Base mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten desselben blieb ein gelbes Oel zurück.

Zur Reinigung der erhaltenen Base wurde dieselbe in das salzsaure Salz übergeführt. Dieses krystallisirt in weissen, zu concentrischen Büscheln vereinigten Nadeln. Aus diesem wird durch Fällen mit Ammoniak die Base in Form eines hellgelben amorphen Pulvers erhalten, welches aber beim Filtriren, in Folge der leichten Oxydirbarkeit dieser chlorirten Diamidodiphenylbase, mehr oder weniger verharzt. Es gelang nicht, trotz Anwendung aller möglichen Krystallisationsmittel, die Base in krystallisirtem Zustande zu erhalten. Einzig der Verdunstungsrückstand einer Chloroformlösung zeigte am Rande des Krystallisationsgefässes kleine Nädelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt ziemlich niedrig, aber eine genaue Bestimmung desselben konnte nicht ausgeführt werden.

Ein Versuch, aus dem salzsauren Salz der Base ein Platindoppelsalz herzustellen, scheiterte an dem Umstand, dass die zunächst sich ausscheidenden Krystalle des Doppelsalzes alsbald durch das Platinchlorid oxydirt wurden. Es war daher unmöglich, das Doppelsalz rein zu erhalten, da es auch bei Wiederholung des Versuches, unter Anwendung alkoholischer Lösungen, sich ebenfalls als nicht stabil erwies und rasch oxydirt wurde.

Da weder die Base, noch ein Platindoppelsalz derselben rein zu erhalten waren, wurde eine Chlorbestimmung des salzsauren Salzes der Base, durch Glühen desselben mit gebranntem Kalk ausgeführt.

	Gefunden	Ber. für $\begin{matrix}C_6H_4NH_2\\ \vert\\ C_6H_3ClNH_2\end{matrix}$, 2HCl
Cl	37.33 pCt.	37.43 pCt.

Hätte die Wirkung des Zinnchlorürs in einer Spaltung der Azogruppe bestanden, so würden Anilin und Parachloranilin als Producte aufgetreten sein; dieselben konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

Die Bildung eines chlorirten Diamidodiphenyls durch Behandlung des Paramonochlorazobenzols mit saurer Zinnchlorürlösung beweist also, dass das hierbei im nascirenden Zustand vorübergehend auftretende Hydrazokörper sich gegen Säuren anders verhält als dieselbe Verbindung, wenn sie fertig gebildet mit Säuren zusammentrifft,

Im nascirenden Zustand lagert sie sich um, im fertig gebildeten spaltet sie sich in den Azokörper, Anilin und Parachloranilin.

Paramononitrochlorazobenzol, $C_6H_4NO_2N:NC_6H_4Cl$.

4 gr Chlorazobenzol wurden in der Kälte mit 60 gr rauchender Salpetersäure versetzt. Es enstand unter geringer Temperaturerhöhung ein Nitrokörper, welcher durch Ausfällen mit Wasser sich als gelbbrauner amorpher Niederschlag abschied. Zur Reinigung desselben wurde mit Alkohol und Thierkohle gekocht, worauf nach dem Erkalten sich hellgelbe Nadeln absonderten. Durch wiederholtes Auskrystallisiren aus Eisessig und Alkohol wurde der Körper rein erhalten.

Das Paramononitrochlorazobenzol stellt feine blassgelbe Nadeln dar, die den Schmelzpunkt 132.5° zeigen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig und heissem Alkohol, aber schwer in kaltem und ziemlich leicht in Aether.

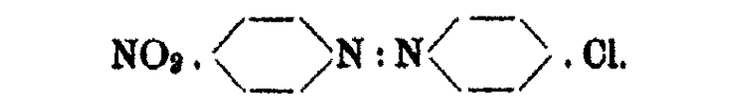
Die Chlorbestimmung gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2(NO_2)Cl$.
Cl	13.45 pCt.	13.57 pCt.

Um die Constitution dieses Nitroderivates des *p*-Monochlorazobenzols festzustellen, wurde ein Theil desselben mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure reduzirt; nach einiger Zeit löste sich das Ganze farblos in der Zinnchlorürlösung auf. Die erhaltenen Basen wurden mittelst überschüssiger Natronlauge frei gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten desselben überführten wir die Basen in ihre schwefelsauren Salze und trennten dieselben durch fractionirte Krystallisation aus Wasser. Es krystallisirte zuerst in kleinen Blättchen das schwefelsaure Salz einer Base, welche durch ihren Chlorgehalt und den Schmelzpunkt 70—71° als Parachloranilin erkannt wurde. Aus dem leichter löslichen Salz wurde ebenfalls die Base ausgeschieden. Sie krystallisirte aus Aether in kleinen

sublimirbaren Tafeln, die den Schmelzpunkt 140° und alle übrigen Eigenschaften von Paraphenylendiamin zeigten.

Es war also beim Behandeln des Nitrochlorazobenzols mit Zinnchlorürlösung, ausser der Spaltung der Azogruppe noch eine Reduction der Nitrogruppe eingetreten. Die Constitution dieses Mononitroderivates ist demnach folgende:



Die Neigung substituirender Elemente im Azobenzol die Parastelle zur Azogruppe einzunehmen zeigt sich also auch hier, indem die Nitrogruppe in den noch nicht chlorirten Benzolrest eintritt, dessen Parastelle noch frei war.

Parachlorazobenzolmonosulfosäure, $C_6H_4SO_3HN:NC_6H_4Cl$.

4 g Chlorazobenzol wurden mit 90 g 10procentiger rauchender Schwefelsäure übergossen, und die Temperatur während kurzer Zeit auf 60—70° gebracht, bis nach vollständigem Verschwinden der braunen Blättchen sich eine Probe in Wasser klar auflöste. Die rothbraune Flüssigkeit versetzten wir dann mit so viel Wasser, dass die entstehende fleischfarbige Trübung dauernd blieb. Nach einigem Stehen wurde die überschüssige Schwefelsäure abfiltrirt, die Sulfosäure in Wasser aufgelöst und aus diesem Lösungsmittel mehrmals umkrystallisirt.

Die freie Sulfosäure krystallisirt in schönen braunen Nadeln, die den constanten Schmelzpunkt 148° zeigen, und in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Analog der Benzolsulfosäure vermag sie, infolge der geringen Löslichkeit ihrer Salze, Chloride und Nitrate der Erdalkalimetalle, ja sogar der Alkalimetalle zu zersetzen.

Die Analyse stimmt auf eine Monosulfosäure:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2(SO_3H)Cl$
S	10.71	10.79 pCt.
Cl	11.04	11.07 »

Um die Stellung der Sulfogruppe zu bestimmen, wurde wiederum, wie bei dem Nitrochlorazobenzol, die freie Sulfosäure mit Zinnchlorürlösung reducirt, um die Azogruppe zu spalten. Es entstand dabei ein in der salzsauren Lösung sich ausscheidender weisser Körper, welcher von der Lösung abfiltrirt wurde.

Dieser Körper, welcher entweder eine Amidobenzolsulfonsäure oder eine Chloramidobenzolsulfonsäure sein konnte, war in Wasser sehr schwer löslich und in Alkohol und Aether unlöslich. Er wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und bildete schöne rhombische chlorfreie Täfelchen, welche sich beim Erhitzen auf 220° zersetzten und an der Luft rasch verwitterten. Ihre Salze sind alle schön kry-

stallisirt, und sie zeigt sämmtliche Eigenschaften der Paraamidobenzolsulfonsäure oder Sulfanilsäure.

Aus der Zinnchlorürlösung wurde durch Natronlauge eine Base frei gemacht, welche aus Aether in kleinen mikroskopischen Rhomboëdern krystallisirte, und welche durch den Schmelzpunkt 70—71° und ihren Chlorgehalt wiederum als Parachloranilin erkannt wurde.

Wie zu erwarten war, ist hiemit bewiesen, dass die Sulfogruppe in der Monochlorazobenzolsulfosäure den gleichen Platz eingenommen hat wie die Nitrogruppe in dem Mononitrochlorazobenzol.

Die Constitution dieser Sulfosäure ist demnach wie folgt anzusehen:



Natriumsalz.

Aus der wässerigen Lösung der freien Säure erhält man durch Neutralisiren mit reiner Natronlauge oder reiner Soda das Natriumsalz, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer, dagegen in heissem Wasser, wie auch in Alkohol leichter löslich ist.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in Form von grossen orangegelben perlmutterglänzenden Blättchen, oder kleinen Nadeln, welche krystallwasserfrei sind.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl(SO_3Na)$
Na	7.30	7.22 pCt.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde aus der freien Säure erhalten, durch Versetzen ihrer wässerigen Lösung mit Chlorbaryum. Es krystallisirt aus heissem Wasser in Form von fleischfarbigen krystallwasserfreien glänzenden Nadeln. Das Salz wurde bei 130° getrocknet und der Analyse unterworfen:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{16}N_4Cl_2(SO_3)_2Ba$
Ba	18.91	18.86 pCt.

Es wurden noch folgende Metallsalze dargestellt, aber nicht analysirt: Die Salze von Kalium, Magnesium, Calcium, Silber, Eisen und Chrom bilden weisse, bis dunkelgelbe Nadeln; das Kupfersalz dagegen krystallisirt in schönen grünen Blättchen. Alle sind in Wasser sehr schwer löslich.

Paramonochlorazobenzolsulfochlorid.

Das Sulfochlorid wurde nach bekannter Methode durch Zusammenreiben des bei 120° getrockneten Natriumsalzes der Monosulfosäure

mit etwas mehr als der theoretischen Menge Phosphorpentachlorid darzustellen versucht. In der Kälte trat noch keine Reaction ein; auf dem Wasserbade ebenfalls nicht, sondern erst bei höherer Temperatur. Es war daher schliesslich ein ziemlich grosser Ueberschuss von Phosphorpentachlorid nöthig, weil dasselbe bis zum Anfang der Reaction in erheblich grosser Menge wegsublimirte.

Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit wenig Wasser versetzt und hierauf das Sulfochlorid mit Aether aufgenommen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus der ätherischen Lösung krystallisirte der reine Körper in Form von schönen, glänzenden, rothen Prismen, welche in Alhohol und Aether ziemlich leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°. Durch Kochen mit Wasser bildet sich die freie Sulfosäure zurück.

Die Chlorbestimmung ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl(SO_2Cl$
Cl	22.48	22.54 pCt.

Paramonochlorazobenzolsulfamid.

Das Sulfochlorid wurde in Aether aufgelöst und in die rothe Lösung trockenes Ammoniakgas in Ueberschuss eingeleitet; die Lösung färbte sich nach und nach gelb, und es schieden sich allmälig gelbbraune Kryställchen aus. Nach Verdunsten des Aethers wurde das Product einige Male aus Alkohol umkrystallisirt.

Das reine Sulfamid krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 211°. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, dagegen leichter in heissem.

Die Chlorbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_8N_2Cl(SO_2NH_2)$
Cl	12.05	12.02 pCt.

Eine spätere Mittheilung wird über ein Homolog des Paramonochlorazobenzols, sowie über ein Monocyanid und eine Paramonocarbonsäure des Azobenzols berichten.

Zürich, techn.-chem. Laborat. des Polytechnikums.

620. A. Ladenburg: Ueber das optische Drehungsvermögen der Piperidinbasen. II.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. November.)

Zur Vervollständigung des kürzlich (Diese Berichte XIX, 2584) über diesen Gegenstand Mitgetheilten, seien mir noch folgende Bemerkungen gestattet:

Die Spaltung der inactiven Basen wurde je durch Herstellung einer übersättigten Lösung von Rechts-Bitartrat versucht, in welche ein Krystallsplitter von Rechts-Coniinbitartrat gebracht wurde. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt, stark abgepresst und dann auf Base verarbeitet, die im Laurent's Halbschattenapparat auf ihr Drehungsvermögen untersucht wurde. So wurde gefunden:

1. für α-Pipecolin $C_6H_{13}N$ $\alpha_D = 21.74^0$
2. für α-Aethylpiperidin $C_7H_{15}N$ $\alpha_D = 6.75^0$

Aus α-Isopropylpiperidin und β-Pipecolin gelang es nicht, optisch active Isomere zu gewinnen[1]). Die Tartrate waren vollständig auskrystallisirt, ohne Mutterlauge zu hinterlassen.

Die Mutterlauge des α-Pipecolinbitartrats wurde auf Base verarbeitet, um die linksdrehende Modification zu erhalten. Dieselbe zeigte im Decimeterrohr eine Ablenkung von $14^0\,12'$ nach Links, war also noch nicht rein. Zur weiteren Reinigung wurde sie in Chlorhydrat verwandelt und aus nicht zu concentrirter Lösung durch Jodkalium-Jodcadmium gefällt. Es entstand nur ein geringer Niederschlag, von dem filtrirt wurde. Aus dem Filtrat wurde die Base dargestellt, welche jetzt im Decimeterrohr eine Drehung von $16^0\,20'$ nach Links zeigte, was einem Drehungsvermögen von etwa 19^0 entspricht. Offenbar war eine Anreicherung an Linksbase entstanden, die jetzt in nahezu reinem Zustand vorlag.

Es wurde nun die Frage zu entscheiden gesucht, ob die Linksbase mit Rechtsbase oder mit inactiver Base gemengt war, oder was dasselbe ist, ob die inactive Base ein Gemenge oder eine Verbindung der optisch activen Basen sei.

Im ersteren Fall war durch die Jodcadmiumsalze eine Trennung der Links- von Rechtsbase erreicht, im andern eine solche der Linksbase von der inactiven. War die erste Voraussetzung die richtige, so musste es auch möglich sein, die ursprüngliche inactive Base oder

[1]) In der oben citirten Notiz war nur durch ein Versehen angegeben worden, dass das β-Pipecolin kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalte.

die durch Mengen gleicher Theile von rechts- und linksdrehender Base entstehende inactive Base wieder durch die Jodcadmiumsalze zu trennen, was bei der anderen Voraussetzung nicht nothwendig war.

Der Versuch entschied zu Gunsten der zweiten Hypothese. Wir haben also in dem inactiven Pipecolin und ebenso in dem inactiven Coniin je Verbindungen der optisch activen Isomeren anzunehmen.

Das Zerfallen in die Componenten durch Herstellung der Tartrate findet seine Erklärung durch die wichtigen und interessanten Untersuchungen von Scacchi,[1]) von Wyrouboff[2]) und van't Hoff und Deventer[3]). Es wird auch in den hier untersuchten Fällen eine bestimmte Temperatur (Umwandlungstemperatur) existiren, über oder unter der die Bitartrate in ein Gemenge von 2 optisch-activen Salzen zerfallen und so wurde mir die Trenung möglich, da ich gerade bei der richtigen Temperatur arbeitete. Im Fall des α-Isopropylpiperidins und β-Pipecolins tritt ein solches Zerfallen der Bitartrate bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein, so hatte ich keine Trennung erreicht.

Sehr treffend scheint mir der von van't Hoff herangezogene Vergleich zwischen solchen chemischen Proessen, die eine Umwandlungstemperatur haben, und dem Schmelzprocess. Es scheint mir aber dieser Vergleich auch dahin zu führen, dass in jedem der beiden Fälle bei der höheren Temperatur der Zustand mit grösserer potentieller Energie entsteht, d. h. es müsste sowohl die Bildung von Astrakanit als auch die von Natriumammoniumracemat unter Wärmeaufnahme erfolgen, es müssten endothermische Reactionen sein. Dem entsprechen die bei der Umwandlung des rhombischen in monoklinen Schwefel gesammelten Erfahrungen, wonach dieselbe unter Wärmeaufnahme eintritt. (Mitscherlich, Favre und Silbermann, J. Thomsen.) Anders ist es nach Wyrouboff's Versuchen mit dem traubensauren Natrium-Kaliumsalz, dessen Umwandlungstemperatur bei etwa $+3^0$ zu liegen scheint, aber so, dass es nur unterhalb dieser Temperatur existirt und über derselben in die 2 Seignettesalze zerfällt. Hier wäre die Zersetzung von einer Wärmeaufnahme begleitet anzunehmen.

Weiter möchte ich noch darauf hinweisen, dass das unverhältnissmässig niedrige Drehungsvermögen des α-Aethylpiperidins (6.75^0) im Vergleich zu dem des α-Methylpiperidins (21.74^0) und α-Propylpiperidins (13.8^0) den Verdacht erweckt, dass ich keine reine Rechtsbase in Händen hatte. Ich halte dies für möglich, und verschiedene Ursachen könnten dafür angegeben werden. Es könnte 1. die

---

[1]) Rendiconti dell' Acad. di Napoli 1865, 250.
[2]) Bull. soc. chim. XLI, 215, XLV, 52; Ann. chim. phys. (6) IX, 221.
[3]) Diese Berichte XIX, 2142.

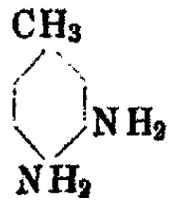
α-Base mit etwas γ-Base verunreinigt gewesen sein oder 2. die Umwandlungstemperatur des Bitartrats sehr nahe bei der von mir zur Krystallisation gewählten Temperatur gelegen sein, so dass auch das Tartrat der inactiven Base auskrystallisirt wäre, 3. auch das Tartrat der Linksbase mit dem der Rechtsbase auskrystallisirt sein. Dies klingt zunächst unwahrscheinlich, erscheint mir aber nach folgendem Versuch doch möglich. Bei der Krystallisation der weinsauren Natronammoniaksalze unter 28° erhielt ich einmal aus einer offenbar zu stark übersättigten Lösung, in die ich einen Krystall von Rechtsweinsaurem Natronammoniak gelegt hatte, Krystalle, die eine deutliche Linksdrehung ergaben. Es war also offenbar mehr Links- als Rechts- weinsaures Salz auskrystallisirt.

---

621. Otto N. Witt: Ueber die Wechselwirkung zwischen Acetessigester und aromatischen Diaminen.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 8. November.)

Die Einwirkung des Acetessigesters auf verschiedene aromatische Amine ist vielfach untersucht worden und hat zu mannigfaltigen interessanten Ergebnissen geführt. Ueber die Ausdehnung dieser Reaction auf die Klasse der Diamine liegen indessen, wie es scheint, bis jetzt keine Angaben vor; ich habe daher einige Versuche in dieser Richtung angestellt, von denen ich zunächst die Einwirkung des Acetessigesters auf das als Repräsentant der Orthodiamine gewählte Orthotoluylendiamin:



beschreiben will.

Ein Gemisch gleicher Moleküle Acetessigester und Orthotoluylendiamin verflüssigt sich sehr bald, namentlich beim gelinden Erwärmen. Unter Austritt von Wasser, welches sich in Tropfen an der Oberfläche sammelt, entsteht ein Condensationsproduct, welches nicht näher untersucht wurde. Erhitzt man dieses Condensationsproduct längere Zeit auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit auf 110—120°, so entweichen fortwährend Dämpfe eines Körpers, welcher schon durch den Geruch sofort als Essigäther erkannt wurde. Schliesslich erstarrt die Masse

plötzlich zu einem weissen harten Krystallkuchen. Derselbe besteht nur aus einer Substanz von stark basischen Eigenschaften. Diese Base ist schwer löslich in Wasser. Eine heiss gesättigte wässrige Lösung scheidet beim Erkalten centimeterlange glänzende Nadeln ab. In starkem Alkohol ist die Base sehr löslich, aus verdünntem werden ebenfalls schöne Krystalle erhalten. Aether löst schwer. Dagegen nehmen Benzol und Toluol bei Siedehitze grössere Mengen auf und liefern beim Erkalten hübsche Krystallisationen. Der Schmelzpunkt der reinen Base liegt bei 201—202°. Bei hoher Temperatur destillirt sie ganz unzersetzt.

Die Salze der Base sind ungemein leicht löslich; nur das Platindoppelsalz scheidet sich beim Erkalten mässig verdünnter, heisser wässriger Lösungen in prachtvollen, gelben Nadeln ab. Die wässrigen Lösungen des Chlorhydrates und Sulfates gaben keinerlei Farbenerscheinungen mit den üblichen Oxydationsmitteln. Zur Analyse wurde ein aus Alkohol krystallisirtes, bei 120° getrocknetes Präparat benutzt. Die erhaltenen Werthe entsprechen der Zusammensetzung $C_9 H_{10} N_2$:

	Ber. für $C_9H_{10}N_2$	Gefunden	
C	73.97	74.18	— pCt.
H	6.85	7.10	— »
N	19.18	—	19.28 »

Dieses analytische Ergebniss beweist, dass hier nichts andres vorliegt, als das schon von Hobrecker entdeckte, später von Ladenburg abermals untersuchte Aethenyltoluylenamidin, ein Befund, welcher durch den von Ladenburg zu 198—199° bestimmten Schmelzpunkt sowie die Uebereinstimmung der sonstigen Eigenschaften bestätigt wird. Dieser Körper bildet sich somit nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CH_2 . COOC_2 H_5 \end{matrix} + C_6 H_3 \begin{matrix} CH_3 \\ (NH_2)_2 \end{matrix}$$

$$= H_2 O + \begin{matrix} CH_3 \\ COOC_2 H_5 \end{matrix} + . CH_3 \; C_6 H_3 \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} \!\!> C . CH_3 .$$

Ueber das Verhalten von Meta- und Paradiaminen gegen Acetessigester soll später berichtet werden.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin, den 24. November 1886.

622. G. Neumann: Ueber Nitrophenolbenzoate und deren Spaltungsproducte.

[Aus dem anorganischen Laborator. der technischen Hochschule zu Aachen.]

[Dritte Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. November.)

III. Ueber *m*-Nitrophenolbenzoate und *m*-Nitrobenzoate.

m-Nitrophenol lässt sich ebenso leicht wie *o*- und *p*-Nitrophenol[1]) benzoyliren; ebenso bietet das Nitriren des entstandenen *m*-Nitrophenolbenzoats nach den von mir bei den entsprechenden *o*- und *p*-Verbindungen angegebenen Verfahren keine Schwierigkeiten dar. Die bei diesen Versuchen gemachten Beobachtungen werde ich im Folgenden mittheilen.

A. *m*-Nitrophenolbenzoat.

Da das käufliche *m*-Nitrophenol meist sehr unrein war, wurde es nach dem von Henriques[2]) angegebenen Verfahren und unter Zuhilfenahme des von mir construirten Extractionsapparates[3]) gereinigt. Das reine *m*-Nitrophenol zeigte den Schmelzpunkt 96°.

Unter Beobachtung der bei der Darstellung des *o*- und *p*-Nitrophenolbenzoats angegebenen Vorschriften wurde diese Verbindung benzoylirt. Nachdem die anfangs heftige Reaction nachgelassen hatte, verlief im Uebrigen die Einwirkung wie bei der Darstellung des *o*-Nitrophenolbenzoats. Das mit Wasser, Natriumcarbonat und Ammoniak gewaschene, anfangs schwarze, schliesslich weisslich gelbe Oel erstarrte alsbald zu einem festen Klumpen. Die Reinigung desselben liess sich am besten durch je dreimaliges Umkrystallisiren aus Petroleum (Siedepunkt 60—90°) und Alkohol bewerkstelligen.

Die reine Verbindung bildet gelblich weisse Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 95° liegt. Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, Alkohol und heissem Petroleumäther. Ich halte die Verbindung für *m*-Nitrophenolbenzoat, eine Annahme, welche auch die folgende Stickstoffbestimmung gestattet.

Analyse:

0.2660 g des trockenen Benzoats lieferten bei 763 mm Barometerstand und 25° 14.6 ccm oder 16.35 mg d. h. 6.10 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_9NO_4$		Gefunden
N	15	5.76	6.10 pCt.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3319 und XIX, 2018.

[2]) Strassburg, Dissertation 1881.

[3]) Diese Berichte XVIII, 3061, Fig. 2.

B. *m*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Nur bei Wärmezufuhr war eine Wirkung der Salpetersäure (spec. Gew. 1.48) auf *m*-Nitrophenolbenzoat bemerkbar. Sobald die auftretenden rothen Dämpfe verschwunden waren, wurde das Reactionsproduct wie die entsprechenden *o*- und *p*-Verbindungen durch Waschen mit Wasser etc. und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 129°. Sie ist weiss mit einem Stich in's Gelbe. Während sie in der Kälte in Chloroform leicht löslich ist, wird sie nur in der Wärme von Alkohol, Petroleumäther und Aether aufgenommen.

Analyse:

0.2626 g Substanz gaben bei 762 mm Druck und 25° 22 ccm Stickstoff oder 9.52 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_9N_2O_6$		Gefunden
N	28	9.72	9.52 pCt.

Wurde die Verbindung mit alkoholischem Kali gekocht, die Kaliumsalze mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt und die entstandene Lauge mit Baryumcarbonat neutralisirt, so schied die concentrirte Lösung Baryum-*m*-nitrophenolat und Baryum-*m*-nitrobenzoat aus, zwei Verbindungen, die sich leicht durch fractionirte Krystallisation trennen lassen. Die aus den Salzen befreiten und umkrystallisirten Säuren schmolzen bei 96 resp. 142°; auch die sonstigen Eigenschaften deuteten auf *m*-Nitrophenol und *m*-Nitrobenzoësäure. Das vorliegende Individuum ist also wohl *m*-Nitrophenol-*m*-nitrobenzoat:

$$C_6H_4 . \overset{m}{N}O_2 . (OCOC_6H_4\overset{m}{N}O_2).$$

C. *m*-*p*(*δ*)-Dinitrophenol-*m*-nitrobenzoat.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde mit dem *m*-Nitrophenolbenzoat analog verfahren, wie es bei der *o*- und *p*-Reihe mit dem *o*- und *p*-Nitrophenolbenzoat geschehen war. Zum Umkrystallisiren wurde wie bei jenen Alkohol benutzt.

Die hellgelben Krystallnädelchen schmelzen bei 149°. Sie zeichnen sich durch ihre geringe Löslichkeit in den meisten Mitteln, besonders Aether und Petroleumäther, aus.

Analyse:

0.4610 g Substanz lieferten bei 21° und 767 mm Druck 51.1 ccm oder 0.05872 g Stickstoff, d. h. 12.73 pCt.

	Ber. für $C_{13}H_7N_3O_8$		Gefunden
N_3	42	12.61	12.73 pCt.

Die Spaltung der Verbindung in ihre Componenten geschah durch Kochen mit alkoholischem Kali und Zersetzen der gebildeten Kaliumsalze mit Chlorwasserstoffsäure. Von ihren Baryumsalzen ist das eine

äusserst schwer, das andere sehr leicht löslich in Wasser. Ersteres erwies sich wieder als Salz der *m*-Nitrobenzoësäure (Schmelzpunkt 142°), letzteres war die Baryumverbindung des δ(*m*-*p*)-Dinitrophenols, was sich besonders an der grossen Löslichkeit dieses Salzes (Unterschied von γ- und ε-Dinitrophenol), der Eigenschaft der freien Säure mit Wasserdampf nicht zu destilliren (Unterschied von γ-Dinitrophenol), dem grünen Beschlag im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen (γ und ε geben einen rothen) und schliesslich dem Schmelzpunkt 134,5° erkennen liess.

Der Verbindung gebührt also die Constitutionsformel:

$$C_6H_3 . (\overset{m\ p}{NO_2})_2 . (OCOC_6H_4\overset{m}{NO_2}).$$

D. Ueber die Einwirkung eines Gemisches von Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) und Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.82) auf *m*-Nitrophenolbenzoat.

2 g *m*-Nitrophenolbenzoat wurden mit 15 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) übergossen. Nachdem die heftige Reaction aufgehört hatte und 15 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1.82) dazu gegeben worden waren, wurde das ganze Gemisch vorsichtig erwärmt. Bei der bisweilen äusserst intensiven Einwirkung musste die Wärmezufuhr zeitweise unterbrochen werden. Kühlte sich die Flüssigkeit ein wenig ab, so trübte sie sich alsbald. Nach längerem Erwärmen trat endlich ein Zeitpunkt ein, wo die ganze Flüssigkeit schwarz wurde; dann aber stiess sie sehr heftig Stickstoffdioxyd aus und hellte sich allmälig wieder auf. Nach beendigter Reaction wurde unter stetem Umschütteln Wasser zur Lösung gegossen. Da, wo sie mit demselben in Berührung kam, färbte sie sich grün, welche Farbe beim Umschütteln des Gemisches verschwand, indem nochmals mit Heftigkeit rothe Dämpfe entwichen. Die sich bei Erkalten dieser Lösung ausscheidende Krystallmasse liess sich durch vielfaches Umkrystallisiren aus Wasser nicht reinigen, denn der Schmelzpunkt schwankte zwischen 157 und 170°. Sublimirt schmolz die Masse constant bei 174.5°.

Die so erhaltene Verbindung gab mit Eisenvitriol und Kalkwasser eine grüne Farbe, welche sich nach kurzer Zeit verlor. Diese für Trinitroresorcin sehr charakteristische Reaction (Pikrinsäure würde eine rothe Farbe hervorrufen), die Explosionsfähigkeit beim starken Erhitzen, die Erfahrung, dass beim starken Nitriren von *m*-Nitrophenol oder dessen Derivaten fast immer Trinitroresorcin entsteht, und besonders der Schmelzpunkt 174.5° lassen wohl keinen Zweifel darüber, dass die vorliegende Verbindung Trinitroresorcin war. Leider konnte ich diese Behauptung nicht durch Analysen belegen, weil beim Sublimiren der Substanz der grösste Theil durch Explosion verloren ging.

Die concentrirte Lauge von Trinitroresorcin wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt. Aus der heissen Lösung schossen in Wasser schwerlösliche Nadeln an. Sie wurden mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und dann mit Schwefelsäure zersetzt; es schied sich eine bei 142° schmelzende Verbindung aus, welche sich leicht als *m*-Nitrobenzoësäure zu erkennen gab.

---

623. F. Krafft: Ueber einige hochmoleculare Benzolderivate.

(Eingegangen am 23. November.)

Die nachfolgenden Versuche wurden durch gerade reichlich vorhandenes Material veranlasst und angestellt, um die Reactionsfähigkeit hochmolecularer Fettkörper gegenüber Atomcomplexen anderen Gruppen experimentell zu prüfen und die in solchen Fällen entstehenden Producte näher kennen zu lernen. Aus einigen Beispielen lässt sich nun ersehen, dass die Einführung selbst sehr grosser gesättigter Säure- oder Alkoholradicale in's Benzol mit Leichtigkeit gelingt und dabei scharf charakterisirte und bequem zu bearbeitende Derivate entstehen.

Pentadecylphenylketon, $C_{15}H_{31}.CO.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Ketons setzt man einer Lösung von einem Theil Palmitylchlorid $C_{15}H_{31}.COCl$ in zwei Theilen Benzol sehr allmälig und unter zeitweiligem Umschütteln etwa anderthalb Theile Aluminiumchlorid zu, indem man das Reactionsgemisch, welches fortwährend Chlorwasserstoff entwickelt, anfangs abkühlt, später unter langsam gesteigertem Erwärmen desselben. Nach zwei bis drei Tagen wird die erkaltete breiige Masse in viel Wasser eingetragen und das Ganze nach Salzsäurezusatz bis zur Verjagung des Benzols erwärmt. Man erzielt schliesslich rasch eine annähernde Trennung der Reactionsproducte — bei den ersten Versuchen mit nicht sehr lange fortgesetztem Erwärmen waren dies etwa gleichviel regenerirte Palmitinsäure und neugebildetes Keton — durch Fractioniren unter ca. 15 mm, wo deren Siedepunkte um ungefähr 40° differiren. Das Rohketon wird dann zur Entfernung der noch beigemengten freien Säure in warmem Alkohol gelöst und Ammoniak sowie heisse wässrige Chlorbaryumlösung zugefügt, wodurch Baryumpalmitat und auf mehr Wasserzusatz auch das Keton selbst vollständig ausfallen. Das letztere extrahirt man nach dem Abfiltriren, Auspressen und Trocknen des Nieder-

schlags mit Aether oder warmem Alkohol und erhält es durch eine Rectification unter vermindertem Druck und einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein. Das Pentadecylphenylketon löst sich ziemlich leicht in Aether, ebenso in warmem, dagegen sehr schwer in kaltem Alkohol. Die heiss bereitete weingeistige Lösung gesteht beim Abkühlen zu einem Krystallbrei von grossen glänzenden Blättern, während die geschmolzene oder destillirte Substanz tafelförmig erstarrt. Das reine Keton schmilzt bei 59° und siedet unter 15 mm bei 250.5 bis 251°. Die Analyse führte zu 83.52 pCt. Kohlenstoff und 11.78 pCt. Wasserstoff, die Formel $C_{22}H_{36}O$ verlangt 83.55 pCt. Kohlenstoff und 11.40 pCt. Wasserstoff.

Bei der Oxydation des Pentadecylphenylketons mit Chromsäuremischung hat man ähnlich, obwohl etwas weniger energisch zu verfahren, wie bei der Spaltung des Methylpentadecylketons (diese Berichte XII, 1671). Man erhält Benzoësäure und Pentadecylsäure, welche man durch eine Destillation im luftverdünnten Raume von einander und einem Rest des höher siedenden Ausgangsmaterials trennt. Die Benzoësäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, schmilzt dann sofort bei 120° und siedet unter Atmosphärendruck bei 250°. Ebenso leicht ist es, die Pentadecylsäure zu reinigen, wenn man die erwärmte Lösung in weingeistigem Ammoniak mit warmer Chlorcalciumlösung versetzt, das ausfallende Kalksalz abfiltrirt, wäscht, auspresst, trocknet und zuletzt noch zur Entfernung von Ketonspuren mit Aether behandelt. Es bleibt reiner pentadecylsaurer Kalk zurück, den man durch Erwärmen mit mässig concentrirter Salzsäure zerlegt. Die abgeschiedene Pentadecylsäure siedet, genau wie ich früher angab, unter 100 mm bei 257° und schmilzt nach einmaliger Krystallisation aus Weingeist definitiv bei 51°. Die Verbrennung gab 74.23 pCt. Kohlenstoff und 12.53 pCt. Wasserstoff; für die Formel $C_{15}H_{30}O_2$ berechnen sich 74.38 pCt. Kohlenstoff und 12.39 pCt. Wassertoff.

Hexadecylbenzol (Cetylbenzol), $C_{16}H_{33}.C_6H_5$, und Octadecylbenzol, $C_{18}H_{37}.C_6H_5$.

Aus Jodcetyl $C_{16}H_{33}J$, Jodbenzol und Natrium ist Hexadecylbenzol $C_{16}H_{33}.C_6H_5$ von Hrn. Th. Steinmann auf meine Veranlassung dargestellt und bereits einigen weiteren Versuchen unterworfen worden. Der gut krystallisirende Kohlenwasserstoff (gefunden 87.41 und 87.54 pCt. Kohlenstoff, 12.62 und 12.75 pCt. Wasserstoff; für $C_{22}H_{38}$ berechnet 87.42 pCt. Kohlenstoff und 12.58 pCt. Wasserstoff) schmilzt bei 27° und siedet unter 15 mm bei 230°. — Führt man ihn durch Auflösen in rauchender Schwefelsäure in die Monosulfosäure über und erhitzt das schwer lösliche hexadecylbenzolsulfosaure Natron $C_{16}H_{33}.C_6H_4.SO_3Na$ (gefunden 5.65 pCt. Natrium und 7.74 pCt.

Schwefel, berechnet 5.69 pCt. Natrium und 7.92 Schwefel) anhaltend mit Kalihydrat auf 250°, so bekommt man das schön krystallisirende, farb-, geruch- und geschmacklose Hexadecylphenol $C_{16}H_{33}.C_6H_4.OH$ (gefunden 82.82 pCt. Kohlenstoff und 12.17 pCt. Wasserstoff; berechnet 83.02 pCt. Kohlenstoff und 11.95 pCt. Wasserstoff), welches bei 77.5° schmilzt und unter 16 mm bei 260—261° siedet. — Das Hexadecylbenzol lässt sich sehr leicht nitriren und liefert ein Mononitroderivat $C_{16}H_{33}.C_6H_4.NO_2$ (gefunden 4.34 pCt. Stickstoff; berechnet 4.03 pCt. Stickstoff) in Form eines krystallinischen Pulvers, über welches, genauere Untersuchung vorbehalten, einstweilen nur bemerkt sei, dass es nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei ca. 35—36° schmilzt und bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in weingeistiger Lösung ein Amidohexadecylbenzol $C_{16}H_{33}.C_6H_4.NH_2$ liefert (gefunden 82.98 pCt. Kohlenstoff, 12.35 pCt. Wasserstoff und 4.81 pCt. Stickstoff; berechnet 83.28 pCt. Kohlenstoff, 12.30 pCt. Wasserstoff und 4.42 pCt. Stickstoff) das unter 14 mm ganz und ohne Zersetzung zwischen 254—255° übergeht und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei ca. 53° schmilzt; das Platindoppelsalz $(C_{16}H_{33}.C_6H_4.NH_2.HCl)_2PtCl_4$ (gefunden 18.6 pCt. Platin; berechnet 18.7 pCt. Platin) ist in Aether und starkem Weingeist ziemlich löslich.

Normalprimärer Octadecylalkohol aus Stearinsäure wird, wie auch seine niederen Homologen, weit besser durch Behandlung mit Jodwasserstoff, als vermittelst Jod und Phosphor in das Octadecyljodid umgewandelt. Zu dessen Gewinnung leitet man Jodwasserstoffgas in den im Wasserbad eben geschmolzenen Alkohol ein, erhitzt hierbei langsam bis zur Siedetemperatur, sättigt bei diesem Wärmegrad sowie schliesslich noch unter langsamer Abkühlung mit dem Gas und lässt dann einen Tag lang stehen; nöthigenfalls kann man die Behandlung noch ein Mal wiederholen. Das Jodid wird aus Weingeist, worin es sich in der Kälte schwer löst, umkrystallisirt und so fast ohne Verluste rein erhalten: die Analyse meines constant bei 33.5° schmelzenden Präparats gab 33.23 pCt. Jod, während die Formel $C_{18}H_{37}J = 33.34$ pCt. verlangt. — Für die Darstellung des Octadecylbenzols verdünnte ich das Jodid mit Benzol und fügte Jodbenzol und Natriumscheiben hinzu, beide im Ueberschuss, worauf nach ganz gelindem Anwärmen die Reaction rasch unter Bildung eines tiefblauen Ueberzugs auf dem Metall beginnt, um sich dann besonders leicht beim Umschütteln unter Jodnatriumablösung ohne äussere Wärmezufuhr fortzusetzen. Nach kurzer Zeit wurde im Oelbad bis auf 150° erwärmt, wobei das Benzol abdestillirt und das geschmolzene Natrium keine weitere Einwirkung mehr ausübt. Hierauf behandelt man in der Kälte mit Alkohol um das übrige Natrium, sowie mit Wasser um das Jodnatrium zu entfernen und isolirt den mit Aether aufgenommenen Kohlenwasserstoff durch zwei- bis dreimaliges Rectificiren unter ver-

mindertem Druck. Die Ausbeute betrug gegen 80 pCt. der theoretischen. Vollständig rein erhält man das Octadecylbenzol durch Auflösen in wenig Aether und Ausfällen mit Weingeist in der Kälte. Je nach der Concentration scheidet es sich dann als ein bald erstarrendes Oel oder in silberglänzenden, farb-, geschmack- und geruchlosen Blättchen aus. Die Analyse gab 87.16 pCt. Kohlenstoff und 12.96 pCt. Wasserstoff; die Formel $C_{24}H_{42}$ verlangt 87.27 pCt. Kohlenstoff und 12.73 pCt. Wasserstoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 36°, der ganz constante Siedepunkt unter 15 mm bei 249° (Th. i. D. bis 150°). Geschmolzen erstarrt die Substanz beim Eintragen eines kleinen Krystallfragments gleich unterhalb des Schmelzpunktes wieder, sonst bedarf es gewöhnlich stärkerer Abkühlung und beobachtet man dann vorübergehende Erniedrigung der Schmelztemperatur um etwa 4—5°. Ein ähnliches Verhalten, wohl auf der Existenz einer labilen Modification beruhend, nahm ich auch beim Hexadecylbenzol wahr, das seinen oben angegebenen Schmelzpunkt nach der Schmelzung in der Regel erst durch Abkühlen bis auf ca. 0° wieder erhielt und damit hängt anscheinend auch das Mattwerden dieser anfänglich zu prächtigen glänzenden Tafeln erstarrenden Kohlenwasserstoffe zusammen.

Zahlreichen Agentien gegenüber erweist sich das Octadecylbenzol als ein höchst reactionsfähiger Körper. Uebergiesst man beispielsweise dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom, so findet sofort energische Einwirkung unter Entweichen von Bromwasserstoff und Schmelzung statt. Wenn man die Substanz mit dem mehrfachen Gewicht rauchender Schwefelsäure zusammenbringt und dabei die Temperatur nur wenig über den Schmelzpunkt des Octadecylbenzols steigen lässt, so vollzieht sich in wenigen Minuten glatte Umwandlung in die Sulfosäure. Giesst man hierauf vorsichtig in Eiswasser, schichtet mit Aether bis zur Auflösung der ausgeschiedenen festen Sulfosäure und fügt unter Umschütteln Chlornatriumlösung zu, so scheidet sich in grossen glänzenden Blättern das in überschüssiger Kochsalzlösung fast ganz unlösliche octadecylbenzolsulfosaure Natron aus, leicht durch successives Waschen mit Kochsalzlösung, Wasser, Alkohol und Aether zu reinigen, von der Zusammensetzung $C_{18}H_{37}.C_6H_4.SO_3Na$ (gefunden 5.2 pCt. Natrium und 7.29 pCt. Schwefel, berechnet 5.41 pCt. Natrium und 7.41 pCt. Schwefel). Dies Salz zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen; durch zehn- bis zwölfstündiges Erhitzen mit dem etwa achtfachen Gewichte Kalihydrat auf 250—270°, unter anfänglichem Zusatz von wenig Wasser, wird es fast quantitativ in Octadecylphenol $C_{18}H_{37}.C_6H_4.OH$ übergeführt. Das Phenol fällt als blendend weisse Masse aus, wenn man die Schmelze in warmem Wasser aufnimmt und ansäuert und ist nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol, der es beim Erkalten fast vollständig wieder in grossen glänzenden Blättern anschiessen lässt, völlig rein und seinem oben

schon genannten niederen Homologon durchaus ähnlich. Es schmilzt bei 84° und siedet ohne irgend welche Zersetzung unter 15 mm bei 277° (Th. i. D. bis 150°). Die Verbrennung gab 83.11 pCt. Kohlenstoff und 12.29 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_{24}H_{42}O$: 83.24 pCt. Kohlenstoff und 12.14 pCt. Wasserstoff fordert. Es mag ferner noch erwähnt werden, dass wie das Hexadecylbenzol auch das Octadecylbenzol von rauchender, auf 5—10° abgekühlter Salpetersäure, in die man den geschmolzenen Kohlenwasserstoff unter Umschütteln tropfenweise einfliessen lässt, mit Leichtigkeit nitrirt wird. Dabei bildet sich zuerst ein braunrothes, festes Product, welches bald in das nahezu farblose Mononitroproduct (roh unscharf gegen 48° schmelzend) übergegangen ist. Dies letztere wird durch Zinn und Salzsäure in weingeistiger Lösung leicht zu einem Amidooctadecylbenzol reducirt, welches unter 15 mm vollständig bei 274° übergeht und nach bloss einmaliger Krystallisation aus Benzol bei ca. 61° schmolz; auch dieses Präparat verdient sorgfältige Reinigung und Untersuchung.

Hexyldiphenylmethan (Diphenylheptan), $C_6H_{13}.CH(C_6H_5)_2$.

Nachdem einige Versuche gezeigt hatten, das die von mir früher beschriebenen höheren Aldehyde $C_nH_{2n}O$ und Säurechloride $C_nH_{2n-1}OCl$ sich mit aromatischen und anderen Substanzen sehr leicht umsetzen, führte Herr V. Auger auf meine Veranlassung mit Körpern von mittlerer Moleculargrösse, nämlich dem Oenanthol und Heptoylchlorid einige Vorstudien aus. Seiner Arbeit (Dissert.) entnehme ich in Kürze die folgenden Notizen.

Ein Theil Oenanthylidenchlorid $C_6H_{13}.CCl_2H$ (Sdp. 65—67° unter 15 mm) wird im vierfachen Gewicht Benzol gelöst, hierzu 0.2 Theile Aluminiumchlorid langsam zugefügt und nach etwa zweitägiger Chlorwasserstoffentwickelung kurze Zeit bis auf 30° erwärmt. Unter diesen Bedingungen enthält das Product ca. 40 pCt. vom Gewicht des Heptylidenchlorids an Hexyldiphenylmethan $C_6H_{13}.CH(C_6H_5)_2$, welches unter 10 mm bei 186°, unter 15 mm bei 193° siedet, durch Rectificiren gereinigt bei starker Abkühlung grosskrystallinisch erstarrt und nach dem Auspressen bei 14° schmilzt (gefunden 90.61 pCt. Kohlenstoff und 9.58 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_{19}H_{24}$ = 90.48 pCt. Kohlenstoff und 9.52 pCt. Wasserstoff). Nitrirt man, so entsteht Hexyldinitrodiphenylmethan $C_6H_{13}.CH(C_6H_4.NO_2)_2$ und bei dessen Reduction ein Hexyldiamidodiphenylmethan $C_6H_{13}.CH(C_6H_4.NH_2)_2$, aus dem man schliesslich nach dem Methyliren eine unter 16 mm bei 272—278° übergehende Base erhält, die erstarrt und aus Alkohol umkrystallisirt bei 59.5° schmilzt: das Hexyltetramethyldiamidodiphenylmethan $C_6H_{13}.CH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, mit 81.70 pCt. Kohlenstoff und 10.31 pCt. Wasserstoff (berechnet für

$C_{23}H_{34}N_2$ = 81.65 pCt. Kohlenstoff und 10.06 pCt. Wasserstoff). — Bequemer noch lässt sich diese letztere Base durch Condensation von Oenanthol und Dimethylanilin mit Chlorzink erhalten, obwohl bei den ersten Versuchen das Oenanthol grossentheils für sich condensirt wurde; die in verdünnten Säuren leicht lösliche und mit Hülfe von Destillation im luftverdünnten Raume sowie durch Umkrystallisiren gereinigte Base schmilzt, mit dem vorgenannten Präparate identisch, bei 59.5° und siedet unter 15 mm bei 275° (bei der Analyse fanden sich 81.60 und 81.62 pCt. Kohlenstoff, 10.46 und 10.48 pCt. Wasserstoff, 8.41 und 8.82 pCt. Stickstoff; berechnet für $C_{23}H_{34}N_2$ 81.65 pCt. Kohlenstoff, 10.06 pCt. Wasserstoff und 8.29 pCt. Stickstoff). Das Platindoppelsalz hat die Zusammensetzung $C_{23}H_{34}N_2 . 2HCl . PtCl_4$ mit 26.3 pCt. Platin (berechnet 26.2 pCt. Platin) und bildet einen gelben, krystallinischen, in Wasser und Aetheralkohol sehr schwer löslichen Niederschlag. Gegen oxydirende Agentien ist diese Base sehr unbeständig.

Setzt man zu der Mischung von Heptylidenchlorid und Benzol eine wesentlich grössere Menge Aluminiumchlorid, als die oben angegebene, so macht sich dessen spaltende Thätigkeit bemerklich, indem man vorwiegend Heptylbenzol $C_7H_{15}.C_6H_6$ erhält, das unter 10 mm bei 108—110° destillirt (gefunden 88.63 pCt. Kohlenstoff, und 11.20 pCt. Wasserstoff; berechnet für $C_{13}H_{20}$ = 88.64 pCt. Kohlenstoff und 11.36 pCt. Wasserstoff). — Das diesem Kohlenwasserstoff entsprechende Hexylphenylketon $C_6H_{13}.CO.C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 17° und vom Siedepunkt 155 unter 15 mm wird leicht aus Heptoylchlorid (1 Th.), Benzol (2—3 Th.) und Aluminiumchlorid (0.5 Th.), gewonnen: es liefert ein aus Alkohol in langen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Acetoxim $C_6H_{13}.C(NOH).C_6H_5$ vom Schmelzpunkt 55° (gefunden 7.05 pCt. Stickstoff, berechnet für $C_{13}H_{19}NO$ = 6.82 pCt. Stickstoff).

Condensirt man Heptoylchlorid $C_6H_{13}.COCl$ (Siedepunkt 77° unter 23 mm, 145° unter gew. Druck) und Dimethylanilin mit Chlorzink, so bildet sich eine bei 72.5° schmelzende und unter 15 mm bei 278° siedende Base, welche im Mittel mehrerer Analysen 82.47 pCt. Kohlenstoff, 9.71 pCt. Wasserstoff und 8.41 pCt. Stickstoff enthielt; neben dieser Base, welche sich oxydiren lässt, entsteht noch Hexyldimethylamidophenylketon $C_6H_{13}.CO.C_6H_4.N(CH_3)_2$, das ein durch viel Wasser zersetzliches Chlorhydrat besitzt (Mittel zur Trennung von der Base), bei 48.5° schmilzt und unter 20 mm bei 190° siedet (gefunden 77.29 pCt. Kohlenstoff, 10.10 pCt. Wasserstoff und 6.32 pCt. Stickstoff; berechnet für $C_{15}H_{23}NO$ = 77.25 pCt. Kohlenstoff, 9.87 pCt. Wasserstoff und 6.00 pCt. Stickstoff); mit Hydroxylamin liefert dies Keton ein aus Alkohol in silberweisen glänzenden Blättchen krystallisirendes Acetoxim $C_6H_{13}.C(NOH).C_6H_4.N(CH_3)_2$ (gefunden

11.8 pCt. Stickstoff; berechnet 11.3 pCt. Stickstoff), welches bei 99.5° schmolz. —

Die Versuche werden fortgesetzt und sollen dabei noch etwas weiter ausgedehnt werden.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

624. Emil Fischer: Ueber einige Reactionen der Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. November)

Die Aehnlichkeit des Indols mit dem Pyrrol ist so gross, dass man erwarten darf, die bei dem einen beobachteten Reactionen meist bei dem andern wiederzufinden. Die folgenden Versuche bestätigen dies für die jetzt leicht zugänglichen drei Methylindole[1]) welche ich vergleichsweise auf ihr Verhalten gegen Aldehyde, Säureanhydride und Diazokörper geprüft habe.

Das Methylketol wird von diesen Agentien am leichtesten angegriffen und liefert die schönsten Derivate; am nächsten steht ihm das Pr1$^{\alpha}$-Methylindol, während das Skatol nicht allein schwieriger reagirt, sondern auch zum Theil anders constituirte Producte giebt.

Einwirkung der Aldehyde.

Erhitzt man 1 Theil Bittermandelöl mit 2 Theilen Methylketo auf dem Wasserbade, so trübt sich das Gemisch und erstarrt bald zu einer schwach röthlich gefärbten Krystallmasse. Beim Auskochen mit Alkohol wird dieselbe weiss. Die Verbindung, welche aus Aceton sehr schön krystallisirt, hat die Zusammensetzung $C_6H_5 . CH : (C_9H_8N)_2$ und entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute aus 1 Molekül Benzaldehyd und 2 Molekülen Methylketol durch Austritt von Wasser.

Aehnlich verläuft die Wirkung des Paraldehyds; erwärmt man denselben mit Methylketol unter Zusatz von sehr wenig Chlorzink auf dem Wasserbade, so erstarrt das Gemisch ebenfalls sehr bald. Das Product krystallisirt leicht aus heissem Alkohol oder Aceton, wurde aber noch nicht analysirt.

Die Vereinigung des Bittermandelöls mit dem Pr1$^{\alpha}$-Methylindol vollzieht sich bei 100° äusserst langsam; setzt man aber eine kleine

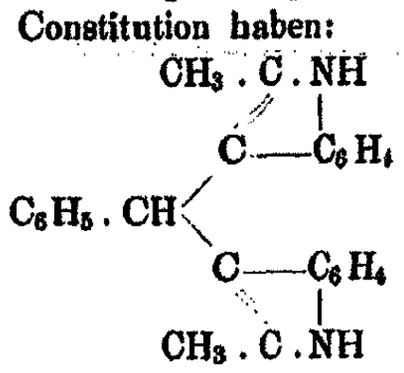
---

[1]) Vergl. E. Fischer, Annal. Chem. Pharm. 236, 116.

Menge Chlorzink zu, so ist in ½—¾ Stunden die Flüssigkeit zu einer rothen krystallinischen Masse erstarrt. Das Product, welches aus Aceton prächtig krystallisirt und bei 197° schmilzt, ist isomer mit der Verbindung des Methylketols.

Skatol und Bittermandelöl verbinden sich erst beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade bei Zusatz von Chlorzink. Das Rohproduct ist ein zähes Harz. Wird dasselbe in wenig heissem Alkohol gelöst, so scheiden sich in der Kälte farblose schöne Krystalle ab, welche sich aber von den vorher beschriebenen Producten durch die viel grössere Löslichkeit und den niedrigen Schmelzpunkt unterscheiden. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt.

Die Aehnlichkeit von Methylketol und dem Pr 1ⁿ-Methylindol einerseits und das etwas abweichende Verhalten des Skatols andrerseits machen es wahrscheinlich, dass bei der Vereinigung der beiden ersten Indole mit dem Benzaldehyd der Wasserstoff Pr3 substituirt wird. Wenn diese Vermuthung richtig ist, so würde das Benzylidenmethylketol folgende Constitution haben:



Einwirkung der Säureanhydride.

Gleiche Theile Phtalsäureanhydrid und Methylketol schmelzen auf dem Wasserbade zu einer klaren Flüssigkeit, welche auf Zusatz von wenig Chlorzink nach ½—¾ Stunden zu einer rothen Krystallmasse erstarrt. Das Product wurde mit Wasser ausgekocht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung entsteht durch Vereinigung von Phtalsäureanhydrid und Methylketol und hat die Zusammensetzung $C_9H_9N . C_8H_4O_3$. Sie verwandelt sich etwas über 200° erhitzt unter Entwicklung von Kohlensäure in eine tiefrothe Flüssigkeit. In Alkalien löst sie sich leicht und wird durch Säuren wieder gefällt.

Es liegt nahe, die Verbindung als eine Säure von der Formel $C_9H_8N . CO . C_6H_4 . CO_2H$ zu betrachten. Es bleibt aber vorläufig zweifelhaft, ob das Carbonyl am Stickstoff oder an einem Kohlenstoff des Methylketols haftet; denn das tertiäre Pr 1ⁿ-Methylindol liefert mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt ein krystallisirtes Product, welches in Alkalien unlöslich und also offenbar anders constituirt ist.

Ueber die Wirkung des Essigsäureanhydrids auf Methylketol bei Gegenwart von Natriumacetat liegen bereits Versuche von Jackson[1]) vor; derselbe erhielt ein Acetylderivat, welchem er entsprechend der damaligen Kenntniss der Indole folgende Constitution zuschreibt:



Diese Formel erscheint aber zweifelhaft, seit man weiss[2]), dass das Pyrrol bei der gleichen Behandlung zwei Acetylderivate liefert, von welchen eines das Acetyl an Kohlenstoff gebunden enthält.

In der That verhält sich das Acetylmethylketol gegen Hydrazin nicht wie ein Säureamid, sondern wie ein gewöhnliches Keton.

Erwärmt man eine wässrig-alkoholische Lösung der Verbindung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald ein Oel ab, aus welchem leicht ein schön krystallisirender Körper von der Formel $C_{17}H_{17}N_3$ gewonnen wird. Derselbe entsteht aus gleichen Molekeln Acetverbindung und Hydrazin unter Abspaltung von Wasser.

Da die Säureamide z. B. das Acetanilid unter den gleichen Bedingungen sich nicht mit dem Phenylhydrazin verbinden, so spricht jene Reaction sehr für die Annahme, dass beim Methylketol das Acetyl an den Kohlenstoff und zwar wahrscheinlich an der Stelle Pr 3 tritt.

Zu demselben Resultate führt die Untersuchung des Pr 1^{a}-Methylindols. Dasselbe verwandelt sich ebenfalls in eine Acetverbindung, wenn es mit Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die letztere ist dem Acetylmethylketol sehr ähnlich und da sie aus einer tertiären Base entsteht, so kann man nur annehmen, dass das Acetyl an Kohlenstoff gebunden ist.

Aus Analogiegründen darf man wohl dasselbe für das Acetylindol von Baeyer[3]) folgern.

Einwirkung von Diazokörpern.

Methylketol und Diazobenzolchlorid vereinigen sich bei Gegenwart von essigsauren Salzen in wässrig-alkoholischer Lösung leicht und bilden eine Azoverbindung, welche dem Pyrrolazobenzol[4]) sehr ähnlich ist.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 880.
[2]) Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVII, 2944.
[3]) Diese Berichte XII, 1314.
[4]) O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte XIX, 2251.

Dieselbe hat nach der Analyse des Herrn Ph. Wagner die Formel $C_6H_5N = N . C_9H_8N$ und krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei 115—116° schmelzen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie neben Anilin das ebenfalls leicht krystallisirende und durch sein schwer lösliches Hydrochlorat ausgezeichnete Amidomethylketol.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. Rahnenführer unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

625. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Nitrosamine.

(Eingegangen am 25. November.)

Gewisse Nitrosamine erleiden, wie der Eine von uns gefunden hat, unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure eine interessante molekulare Umwandlung, zu deren näherer Erforschung wir uns vereinigt haben. So giebt Methylphenylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure *p*-Nitrosomethylanilin, ein Körper, welcher dem von Baeyer und Caro[1]) entdeckten *p*-Nitrosodimethylanilin vollkommen entspricht.

1. *p*-Nitrosometylanilin. Zur Darstellung dieser Substanz verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Das Methylphenylnitrosamin wird in 2 Gewichtstheilen Aether gelöst, darauf mit 4 Gewichtstheilen von, mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigtem, absolutem Alkohol vermengt. Die Lösung färbt sich fast momentan dunkelorange. Nach einigem Stehen tritt eine lebhafte Reaction unter Erwärmung ein und es scheiden sich kleine gelbe Nadeln ab, die sich rasch vermehren, sodass nach einigen Stunden die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt ist. Diese Krystalle sind beinahe chemisch reines salzsaures *p*-Nitrosomethylanilin. Man saugt ab, wäscht mit Aetheralkohol aus und erhält nach dem Trocknen eine, dem angewendeten Nitrosamin ungefähr gleiche Gewichtsmenge an salzsaurem Nitrosokörper. Das so gewonnene Salz hält sich nur in absolut reinem Zustande unverändert, geringe Beimengungen, namentlich von Salzsäure, bewirken, dass sich der Körper dunkel färbt. Auch die wässerige Lösung hält sich nicht gut, indem nach einigen Tagen schwarze Zersetzungsproducte abgeschieden werden. Man verwandelt daher zweckmässig das Salz in die freie

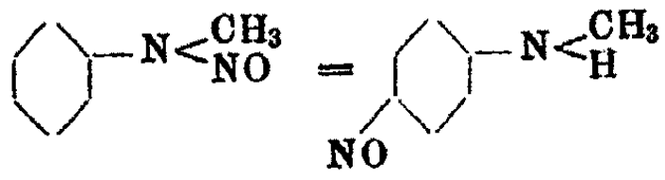
[1]) Diese Berichte VII, 963.

Base, welche beständig ist. Versetzt man die mässig concentrirte Lösung des Salzes in Wasser mit kohlensaurem Natron oder mit Ammoniak, so scheidet die Lösung prachtvolle gelbgrüne Blätter ab. Aus sehr verdünnter wässeriger Lösung werden wohl auch grosse, stahlblau gefärbte, prismatisch ausgebildete Krystalle erhalten, welche leichtlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol und sehr wenig in Ligroïn sind. Auch in Wasser löst sich die Substanz etwas auf und ertheilt dem Lösungsmittel eine gelblichgrüne Farbe. Aus Benzol krystallisirt die Verbindung in grossen Blättern von prächtig blauem Schimmer; dünne Blättchen lassen das Licht mit grüner Farbe durch, welch Letztere auch die Farbe der Lösungen ist. Der Schmelzpunkt wurde bei 118° gefunden, bei stärkerem Erhitzen tritt lebhafte Zesetzung ein.

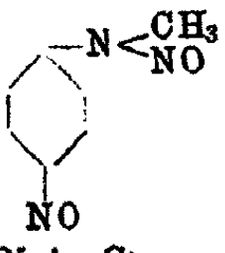
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_8N_2O$
C	61.9	61.7 pCt.
H	5.8	5.8 »
N	20.8	20.6 »

Dem *p*-Nitrosodimethylanilin vollkommen entsprechend, zersetzt sich der Körper beim Erhitzen mit Natronlauge in *p*-Nitrosophenol und Monomethylamin. Zum Unterschied vom *p*-Nitrosodimethylanilin löst er sich leicht in der Kälte in verdünnter Natronlauge und wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt. Durch Reduction wurde Monomethylparaphenylendiamin erhalten.

Der Bildungsprocess des Körpers geht also in der Weise von Statten, dass sich die Nitrosogruppe vom Stickstoff des Methylphenylnitrosamins löst und in den Benzolkern eintritt.



Die Substanz verhält sich, wie vorauszusehen, wie eine secundäre Base. In Folge dessen giebt sie mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Versetzt man z. B. die salzsaure Lösung mit salpetrigsaurem Natron, so färbt sie sich zunächst roth und scheidet dann schwach gelbliche Flocken von *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin, ab, welch' Letzteres sich in Alkohol mit schwach grüner Farbe auflöst und aus dieser Lösung in warzenförmig gruppirten Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 101° erhalten wird.

	Gefunden	Ber. für 
N	25.5	25.4 pCt.

Durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure (spec. Gew. 1.3) entsteht aus dem *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin ein Nitrokörper, welcher aus Wasser oder aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 104° erhalten wird.

Die Analyse bestätigte die Substanz als *p*-Nitromethylphenylnitrosamin.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7N_3O_3$
N	23.3	23.2 pCt.

Derselbe Nitrokörper entsteht auch beim Nitriren von Methylphenylnitrosamin mit Salpetersäure von 1.34 spec. Gewicht.

Dass die beiden beschriebenen Körper wirklich Nitrosamine sind, zeigt ihr Verhalten gegen Phenol und concentrirte Schwefelsäure, wobei sie in prächtiger Weise die Liebermann'sche Reaction geben.

2. Nachdem durch die beschriebenen Versuche die Reaction aufgeklärt war, schien es wahrscheinlich, dass man das *p*-Nitromethylanilin auch direct aus Monomethylanilin erhalten könne. Dies ist in der That der Fall. Jedoch ist diese directe Ueberführung nicht so glatt, wie die zuerst beschriebene Methode.

Löst man Methylanilin in alkoholischer Salzsäure und versetzt nun kalt mit einer sehr concentrirten Auflösung von einem Molekül salpetrigsaurem Natron, so scheiden sich nach längerm Stehen neben Kochsalz 2 Körper ab, wovon der Eine sich als salzsaures *p*-Nitrosomethylanilin erwies, während auffallender Weise die grössere Menge in das ebenbeschriebene *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin übergeführt war und ein entsprechender Theil des Monomethylanilins der Reaction vollständig entging. Man muss demnach wohl annehmen, dass das Methylphenylnitrosamin unbeständiger ist, als das *p*-Nitrosomethylphenylnitrosamin, da unter denselben Verhältnissen, bei welchen im Molekül des Erstern die Nitrosogruppe vom Stickstoff abgelöst wird, beim *p*-Nitrosomethylanilin im Gegentheil durch Natriumnitrit ein Nitrosamin gebildet wird.

3. *p*-Nitrosoäthylanilin. Diese Substanz wird genau in derselben Weise dargestellt, wie die entsprechende Methylverbindung.

Das salzsaure Salz scheidet sich in sternförmig gruppirten Nadeln ab. Das lufttrockene Salz gab folgenden Chlorgehalt:

	Gefunden	Berechnet
Cl	19.9	19.5 pCt.

Die freie Base krystallisirt in grünen Blättern, die bei 78° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser und wird am schönsten aus Benzol erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}N_2O$
C	64.2	64.0 pCt.
H	6.8	6.6 »
N	18.7	18.6 »

Durch Reductionsmittel, wie Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure wurde Monäthylparaphenylendiamin erhalten — eine Base, welche ein dickes, gegen 270° destillirendes Oel bildet, deren salzsaures Salz in prächtigen, farblosen, schmalen Blättchen krystallisirt. Die Base zeigt die Unbeständigkeit der Phenylendiamine, indem sie sich rasch roth färbt. Ihr salzsaures Salz ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Alkohol und hält sich unverändert.

Die Analyse des Salzes gab den folgenden Chlorgehalt:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}N_2$, 2HCl
Cl	33.99	33.97 pCt.

Das *p*-Nitrosoäthylanilin erleidet beim Erwärmen mit Natronlauge eine ziemlich glatte Spaltung in *p*-Nitrosophenol und Aethylamin. Wir haben diesen Versuch genau in derselben Weise ausgeführt, wie von ter Meer in seiner Dissertationsschrift für die Spaltung des Nitrosodimethylanilins angegeben ist. Wir erhielten 70 pCt. der Theorie reines Nitrosophenol und circa 80 pCt. der Theorie an salzsaurem Aethylamin.

Letzteres wurde in Form seines Platindoppelsalzes analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Pt	38.7	38.9 pCt.

4. *p*-Nitrosoäthylorthotoluidin. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in grünen Blättchen, die häufig blauen Oberflächenschimmer zeigen. Der Schmelzpunkt wurde bei 140° gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{12}N_2O$
C	65.9	65.85 pCt.
H	7.3	7.3 »

5. *p*-Nitrosodiphenylamin. Das von Witt dargestellte Diphenylnitrosamin erleidet unter dem Einfluss von Salzsäure und Alkohol dieselbe moleculare Umwandlung. Das gebildete salzsaure *p*-Nitrosodiphenylamin scheidet sich in braunen, bronceglänzenden Tafeln oder dunkelrothbraunen Nadeln ab, die schon durch Behandeln mit Wasser Salzsäure verlieren und zu einem braunen Pulver der Base zerfallen.

Die freie Base krystallisirt aus Benzol in grünen Tafeln mit bläulichem Reflex. Die Krystalle lassen sich zu einem gelblichbraunen Pulver zerreiben. Der Schmelzpunkt liegt bei 143°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O$
C	73.1	72.7 pCt.
H	5.2	5.05 »
N	14.4	14.14 »

Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform mit brauner Farbe, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe, die durch Erwärmen plötzlich in Violett umschlägt.

Das salzsaure Salz ist wasserfrei.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O, HCl$
Cl	15.1	15.1 pCt.

Dass die Substanz in der That als *p*-Nitrosodiphenylamin betrachtet werden muss, ergiebt sich aus ihrer Spaltung in *p*-Nitrosophenol und Anilin beim Kochen mit Natronlauge.

Die geschilderten Thatsachen laden nach mancher Richtung hin zur Untersuchung ein. Wir beabsichtigen zunächst einige Nitrosamine der Pyridin-, Chinolin- und Naphtalinreihe zu studiren, um zu sehen, ob auch bei diesen Körpern eine analoge Umwandlung zu erzielen ist. Ferner haben wir bereits Nitrosophenylhydrazin untersucht; dasselbe giebt jedoch beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure ganz glatt Diazobenzolimid. Ferner haben wir das von dem Einen von uns[1]) entdeckte Nitrosoacetanilid, sowie das von Schwebel[2]) erhaltene Nitrosophenylglycin in Angriff genommen. Eigenthümlich ist das Verhalten von Nitrosobenzylanilin gegen alkoholische Salzsäure. Anscheinend geht nämlich die Reaction in derselben Weise vor sich, wie bei den Nitrosaminen der Alkylaniline, insofern sich nämlich ein rothgelbgefärbtes salzsaures Salz abscheidet, welches sowohl durch Wasser, wie durch Alkalien oder Säuren erhebliche Mengen von Benzaldehyd liefert. Es muss also hierbei eine weitere Complication eingetreten sein.

Auch bei dieser Arbeit wurden wir von Hrn. Dr. S. Hegel auf's Beste unterstützt.

Erlangen und Biebrich a/Rh.

---

626. L. Reher: Ueber α- und γ-Aethylchinolin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

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

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die bisher noch nicht beschriebenen α- und γ-Aethylchinoline dargestellt, indem die von Hrn. Prof. Ladenburg angegebene allgemeine Methode zur Darstellung alkylsubstituirter Pyridinbasen jetzt auch zur Synthese entsprechender Chinolinbasen angewandt wurde.

---

[1]) Diese Berichte IX, 463.
[2]) Diese Berichte XI, 1132.

Chinolinjodäthylat wurde zwei Stunden auf 280—290° erhitzt und aus dem harzartigen, mit Salzsäure versetzten Product zunächst durch Einleiten von Wasserdampf Kohlenwasserstoff gewonnen, der weiter unten beschrieben werden soll. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt, wieder destillirt, die mit den Wasserdämpfen übergehende Base dem Wasser durch Aether entzogen, in ätherischer Lösung mit Kali getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge sott von 240—280° und konnte von wenig regenerirtem Chinolin durch Fractioniren leicht getrennt werden. Dagegen liessen sich die beiden isomeren Aethylchinoline, welche in der übrigen Menge vermuthet wurden, auf diesem Wege nicht vollständig von einander trennen, denn selbst nach mehr als dreissigmaligem Fractioniren zeigte sich nur eine geringe Anhäufung bei den Fractionen 255—260° und 270—275°. Es wurden daher diese Fractionen näher untersucht, nachdem Bemühungen, die reinen Basen aus den Quecksilberdoppelsalzen wieder abzuscheiden, zu keinem befriedigenden Resultat geführt hatten.

α-Aethylchinolin.

In dem niedriger siedenden Antheil der Fraction 255—260° konnte von vornherein α-Aethylchinolin vermuthet werden.

Zwei Analysen, mit 0.1522 und 0.1552 g der mit Kali getrockneten Base ausgeführt, lieferten folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_9H_6NC_2H_5$
C	83.85	84.09	84.09 pCt.
H	7.55	7.52	7.01 »

Die Base ist sehr hygroskopisch und muss längere Zeit mit Kali getrocknet werden, bevor sie sich zur Analyse eignet. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von chinolinartigem Geruch, die sich wenig in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst und am Licht sich bald röthlich färbt. Sie scheint in der Kälte nicht zu erstarren, denn in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether wurde sie nur zähflüssig. Das Chlorhydrat und das salpetersaure Salz der Base wurden erst nach langem Stehen über Schwefelsäure in krystallinischem Zustande erhalten. Beide bilden weisse Krystallmassen, die in Wasser sehr leicht löslich sind und an der Luft schnell zerfliessen.

Dagegen liefert das Chlorhydrat eine Anzahl schwerlöslicher, schön krystallisirender Doppelsalze.

Das Quecksilberdoppelsalz wird aus heissem Wasser oder Alkohol in langen, feinen, weissen Nadeln, vom Schmelzpunkt 118.0° erhalten.

Analysen desselben:

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}N.HCl, HgCl_2$
C	28.10	28.23	28.04 pCt.
H	2.05	2.09	2.06 »
Hg	43.45	43.09	43.05 »

Das Platindoppelsalz bildet, aus fast concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, derbe, tafelförmige Krystalle, die unter Aufschäumen bei 190° schmelzen.

0.4313 g des bei 100° getrockneten Salzes ergab 27.01 pCt. Platin.

Die Formel $(C_9H_6NC_2H_5HCl)_2PtCl_4$ verlangt 27.10 pCt. Platin.

Mit Goldchlorid wurden aus heisser concentrirter Salzsäure schöne, kanariengelbe Nadeln erhalten, die bei 142° schmelzen.

Eine Goldbestimmung mit 0.2573 g des Salzes ergab 49.8 pCt. Gold.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NHCl(AuCl_3)_2$

Au 49.4 pCt.

Das Zinndoppelsalz wurde aus wenig verdünnter Salzsäure in weissen Krystalldrusen erhalten.

Eine Zinnbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NHCl)_2SnCl_2 + 2H_2O$
Sn 19.12	19.28 pCt.

Das Pikrat erhält man in prachtvollen, langen, gelben Nadeln aus heissem Wasser oder Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 146 bis 147°.

Zwei Analysen brachten folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$
C	53.26	53.21	52.85 pCt.
H	3.80	4.05	3.63 »

Das Chromat und das Zinkdoppelsalz wurden in Gestalt schwerlöslicher, rother Oeltropfen erhalten, die selbst nach wochenlangem Stehen und in einer Kältemischung nicht erstarrten. Das α-Aethylchinolin unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom Chinolin, für welches die beiden vorerwähnten Salze besonders charakteristisch sind.

Oxydation.

Befand sich in der vorliegenden Base die Aethylgruppe wirklich in der α-Stellung, so musste bei der Oxydation mit Chromsäure die Chinaldinsäure entstehen, da zu erwarten war, dass, ebenso wie beim β-Aethylchinolin, nur die Aethylgruppe von der Chromsäure angegriffen werden würde. Der Versuch bestätigte dies.

Die Base wurde nach dem von Riedel[1]) für die Oxydation von β-Aethylchinolin angegebenen Verfahren oxydirt, und die entstandene Säure in das Kupfersalz verwandelt. Infolge ungenügenden Auswaschens des Kupersalzes war die Säure nach dem Zerlegen desselben mit Schwefelwasserstoff noch an Schwefelsäure gebunden. Beim Eindampfen der Lösung wurde das schwefelsaure Salz in grossen breiten Krystallen erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich waren. Es wurde nun das Platindoppelsalz dargestellt, welches sich als identisch mit dem der Chinaldinsäure erwies. Es krystallisirt in braunen, derben Tafeln, die bei 100° leicht Krystallwasser abgaben und zu einem Pulver zerfallen.

Die Platinbestimmung, mit 0.1964 g des getrockneten Salzes ausgeführt, ergab 25.54 pCt. Platin.

Die Formel $(C_{10}H_7NO_2HCl)_2PtCl_4$ verlangt 25.75 pCt. Platin.

Bei der geringen Menge des Materials konnte leider die Säure selbst nicht dargestellt werden, indessen wurde die Aehnlichkeit ihrer Salze mit denjenigen der Chinaldinsäure noch durch folgende Versuche erwiesen. Mit Pikrinsäure entstand ein in gelben, zusammengewachsenen Nadeln krystallisirendes Salz; mit salpetersaurem Silber seidenglänzende Nadeln; mit Chromsäure ein krystallinisches Pulver und mit Salzsäure weisse Nadeln. Es ist demnach mindestens sehr wahrscheinlich, dass bei der Oxydation Chinaldinsäure entstanden war, dass also die oxydirte Base α-Aethylchinolin war.

Reduction.

5 g α-Aethylchinolin wurden 6 Stunden mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzinnt, mit Kali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers wurde eine Base vom Siedepunkt 259—263° erhalten.

0.2151 g der mit Kali getrockneten Base lieferten bei der Verbrennung 0.1808 g Wasser und 0.6470 g Kohlensäure.

Das Tetrahydro-α-Aethylchinolin $C_{11}H_{15}N$ verlangt:

	Gefunden	Berechnet
C	82.04	82.00 pCt.
H	9.34	9.32 »

Die reducirte Base unterscheidet sich vom α-Aethylchinolin nicht durch Aussehen und Geruch, wohl aber durch ihre Salze.

Das Chlorhydrat krystallisirt in weissen Nadeln, die in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, aber durchaus luftbeständig sind, während das salzsaure Salz des α-Aethylchinolins an der Luft

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1613.

schnell zerfliesst. Platinchlorid erzeugt in seiner Lösung einen braunrothen, amorphen, voluminösen Niederschlag. Mit Chromsäure wurde ein ähnlicher dunkler Niederschlag erhalten. Quecksilberchlorid und Zinkchlorid fällten Doppelsalze ölig, die nicht erstarrten.

Kaliumnitrit erzeugte zuerst eine purpurrothe Färbung, worauf sich eine Nitrosoverbindung in schweren, braunrothen Tropfen abschied, die allmählich krystallinisch wurden. Eisenchlorid erzeugt in den Salzlösungen der Base blutrothe Färbung.

γ-Aethylchinolin.

Der zwischen 270° und 275° siedende Antheil bestand der Hauptmenge nach aus γ-Aethylchinolin, enthielt aber, wie die Analyse ergab, noch Beimengungen eines Diäthylchinolins, welches auch durch das Quecksilberdoppelsalz nachgewiesen wurde.

Eine mit 0.1746 g ausgeführte Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$,	für $C_9H_5N(C_2H_5)_2$
C	84.26	84.09	84.31 pCt.
H	7.90	7.01	8.11 »

Die Base gleicht im Aussehen und Geruch vollständig der α-Verbindung, und auch ihre Salze zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen des α-Aethylchinolins, haben jedoch durchweg einen höheren Schmelzpunkt.

Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst an der Luft. Es bildet weisse Krystalle. Das Nitrat ist ebenfalls leicht löslich und wurde aus wenig Alkohol in weissen, sich leicht braun färbenden, aber luftbeständigen Nadeln vom Schmelzpunkt 115.5° erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung ergab 12.21 pCt. Stickstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NHNO_3$

N 12.73 pCt.

Mit Quecksilberchlorid bildet das Chlorhydrat ein in heissem, salzsäurehaltigen Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig lösliches Doppelsalz, welches in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 154° krystallisirt.

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}NHClHgCl_2$
Hg	43.17	42.81	43.05 pCt.
N	2.801	—	3.01 »

Das Platindoppelsalz scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrats erst nach einigen Tagen vollständig in körnigen Krystallmassen ab. Aus heisser concentrirter Salzsäure wird es in schönen, braunen, blätterartigen Krystallen erhalten, die bei 100° getrocknet ihren Glanz nicht verlieren und kein Krystallwasser enthalten. Das Salz schmilzt bei 204° unter Aufschäumen.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}NHCl_2)PtCl_4$
Pt	26.8	27.10 pCt.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in langen, gelben Nadeln und schmilzt unter Zersetzung bei 178—180°.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NC_6H_2(NO_2)_3OH$
C	53.11	52.85 pCt.
H	3.80	3.64 »

Das Goldsalz wurde aus heisser concentrirter Salzsäure in gelben, feinen Nadeln erhalten. Eine Goldbestimmung ergab Zahlen, welche annähernd für die Formel $C_{11}H_{11}NHCl(AuCl_3)_2$ stimmten.

Das Jodmethylat entstand durch Erhitzen molecularer Mengen der Componenten auf 100°. Es bildet gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 149°.

Das Chromat wurde als schweres, nicht erstarrendes Oel erhalten.

Oxydation.

Die Oxydation wurde in derselben Weise, wie bei dem α-Aethylchinolin ausgeführt, die entstandene Säure schliesslich in das Silbersalz übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Eindampfen der Lösung schieden sich kleine, seidenglänzende Krystallgruppen aus, die beim Trocknen unter Wasserabgabe ihren Glanz verloren und bei 249—250° schmolzen.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0.1307 g 0.3345 g Kohlensäure und 0.0482 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$
C	69.79	69.37 pCt.
H	4.10	4.05 »

Mit essigsaurem Kupfer wurde das für die Cinchoninsäure charakteristische Kupfersalz in violetten Tafeln erhalten. Der Schmelzpunkt der Säure und die Analyse beweisen ausserdem zur Genüge, dass Cinchoninsäure vorlag, dass also in der oxydirten Base die Aethylgruppe die γ-Stellung einnimmt.

Reduction des γ-Aethylchinolins.

Es wurde dasselbe Verfahren eingeschlagen, wie bei der Reduction des α-Aethylchinolins. Die so gewonnene Base sott zwischen 271° und 275°.

Das Chlorhydrat konnte nicht krystallinisch erhalten werden; in seiner Lösung erzeugte Platinchlorid einen braunen amorphen Niederschlag. Auf Zusatz von Kaliumnitrit schied sich eine Nitrosoverbindung in dunkelrothen Oeltropfen ab. Eisenchlorid erzeugte in den Salzlösungen eine blutrothe Farbenreaction.

γ-Aethylchinolinsulfonsäure.

γ-Aethylchinolin wurde mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure zunächst im Wasserbad, dann im Oelbad auf 200° und, da beides nicht zum Ziel führte, endlich noch 10 Stunden auf dem Sandbad bis 260° erhitzt. Als dann ein Tropfen des Gemenges mit Kalilauge keine Trübung mehr erzeugte, wurde dasselbe in viel Wasser gegossen, mit kohlensaurem Baryt übersättigt und aus dem Filtrat das Barytsalz der Sulfosäure durch Eindampfen gewonnen. Nachdem der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt war, schied sich aus dem heissen Filtrat die Sulfosäure als schneeweisses, feines, krystallinisches Pulver aus, welches sofort analysenrein war. Eine Schwefelbestimmung mit 0.2077 g ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}NSO_3H$
S	13.76	13.50 pCt.

Im Schmelzpunktapparat war die Säure bei 315° noch nicht geschmolzen. In Alkohol ist sie unlöslich, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, aus welchem sie sich in feinen glänzenden Nadeln ausscheidet.

Das Baryum-, Calcium- und das Silbersalz bilden feine, weisse Krystalle.

In den höchsten, über 280° siedenden Fractionen des durch Erhitzen von Chinolinjodäthylat gewonnenen Basengemenges konnte noch ein Diäthylchinolin durch das Quecksilberdoppelsalz nachgewiesen werden. Letzteres wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, sammetweichen Krystallen vom Schmelzpunkt 116° erhalten. Eine Quecksilberbestimmung, mit 0.4294 g des Salzes ausgeführt, ergab 41.00 pCt. Quecksilber.

Berechnet für $C_9H_6N(C_2H_5)_2HClHgCl_2$

Hg 40.6 pCt.

Wie schon bemerkt, wurden ausser den Chinolinbasen als Erhitzungsproduct des Chinolinjodäthylats in geringen Mengen auch Kohlenwasserstoffe erhalten, deren Ausbeute übrigens mit Erhöhung der Temperatur erheblich vermehrt wurde. Sie wurden bei der Destillation in drei Fractionen getrennt, die von 210°—240°, von 240°—260° und von 260°—275° übergingen. Schon beim Destilliren der Kohlenwasserstoffe mit Wasserdampf hatte sich ein starker Geruch nach Naphtalin bemerkbar gemacht. Bald schieden sich in der Fraction 210—240° weisse Krystalle aus, die höchst wahrscheinlich aus Naphtalin bestanden, aber leider bei dem Versuch sie umzukrystallisiren verloren gingen. In dem noch übrigen Theil der Fraction, der starken Naphtalingeruch

zeigte, lag offenbar ein Gemisch von Naphtalin mit andern Kohlenwasserstoffen vor. Mit Pikrinsäure wurden gelbe Nadeln erhalten, welche annähernd den Schmelzpunkt der Molekülverbindung von Naphtalin mit Pikrinsäure zeigten. Es scheint also unter Einwirkung der hohen Temperatur das Chinolin in Naphtalin übergeführt zu sein. Die höheren Fractionen der Kohlenwasserstoffe wurden nicht näher untersucht.

Kiel, Universitätslaboratorium.

---

627. C. E. Merck: Zur Kenntniss des Ecgonins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 25. November.)

Zur vollkommenen Kenntniss der Constitution des Cocains ist es nöthig, die des Ecgonins festzustellen.

Es liegt nahe das Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3$ von einem, dem Tropin isomeren Körper abzuleiten, in der Weise, dass man sich ein Wasserstoffatom des Tropins durch Carboxyl ersetzt denkt:

$C_8H_{15}NO$	$C_8H_{14}NOCO_2H$
Tropin	Ecgonin.

Nach den Angaben von Calmels und Gossin[1]) zersetzt sich Ecgonin bei der Destillation mit Barythydrat derart, dass sich ein Oel bildet, dessen Platinsalz die Formel $(C_8H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$ hat, und das bei weiterer Destillation mit Barythydrat in Aethylamin und ein stickstofffreies Oel zerfällt, während das Barythydrat Kohlensäure aufnimmt. Dies veranlasst sie, das Ecgonin als ein carboxylirtes Isotropin, und Isotropin als methoxylirtes Aethyltetrahydropyridin anzusehen.

Da seit $1^1/_2$ Jahren keine weiteren Mittheilungen erfolgt sind, hielt ich es für erlaubt, angeregt durch diese Arbeit, nachfolgende Versuche auszuführen:

Bei der Destillation von Ecgonin mit nahezu trockenem Barythydrat ging eine flüchtige Base über, während der Baryt Kohlensäure aufnahm. Die flüchtigen Theile wurden in einer mit Salzsäure gefüllten Vorlage aufgenommen, die salzsaure Lösung von einer braunen, unlöslichen Schmiere abfiltrirt, mit Thierkohle gereinigt, eingeengt und in ein Platindoppelsalz mit wohl ausgebildeten Krystallen übergeführt. Die Analyse dieses Salzes gab, abweichend von Calmels' und

---

[1]) G. Calmels und A. E. Gossin: »Sur la constitution chimique de la cocaine«, Compt. rend. 100, 1143—1146.

Gossin's Angaben, auf die Formel des Methylaminplatinchlorids stimmende Zahlen, welche die Annahme der Verwandtschaft des Ecgonins mit dem Tropin, das bekanntlich unter gleichen Bedingungen ebenfalls Methylamin abscheidet, zu bestätigen scheint.

	Berechnet für $(CH_3NH_3HCl)_2Pt+Cl_4$	Gefunden	
Pt	41.29	41.02	41.5 pCt.
C	5.1	5.35	— »

Nachdem mehrere weitere Versuche, durch Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure unter Druck, desgleichen von Jodmethyl unter gleichen Bedingungen kein befriedigendes Resultat ergaben, ebensowenig wie der Versuch seiner Reduction durch Natrium und absoluten Alkohol, wurden 0.5 g salzsaures Ecgonin mit 0.5 g fünffach Chlorphosphor und 5 g Chloroform 6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt; beim Oeffnen zeigte sich gelinder Druck. Das Rohr wurde wieder geschlossen, abermals 6 Stunden auf 100° erhitzt und geöffnet: es zeigte sich ziemlich starker Druck und dunkele Färbung der Lösung. Um mehr Material zu erlangen, wurden 4 g salzsaures Ecgonin 10 Stunden lang in derselben Weise behandelt, und das Rohr unter starker Gasentwickelung geöffnet. Nachdem das Chloroform mit Wasser ausgeschüttelt war, wurde die wässrige Lösung davon getrennt, und durch frisch gefälltes Silberoxyd von Phosphorsäure und Salzsäure befreit, das überschüssige Silberoxyd vermittelst Schwefelwasserstoff entfernt, die Lösung eingeengt und die Base in ein bei 100° beständiges, schön krystallisirtes Goldsalz übergeführt.

Analyse des Goldsalzes:

0.18689 g Goldsalz ergaben 0.071 g Gold = 38 pCt.

Für ein Goldsalz eines Körpers von der Formel

»$C_9H_{13}NO_2HClAuCl_3$«,

das sich vom Ecgonin durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser unterscheidet, ist der berechnete Goldgehalt 38.4 pCt.

Eine zweite Goldbestimmung ergab 38.65 pCt. und die Verbrennung ergab gleichfalls auf einen, vom Ecgonin durch einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser bezeichnenden Körper stimmende Resultate:

	Ber. f. d. Goldsalz des Ecgonins	Ber. f. d. Goldsalz einer Base $C_9H_{13}NO_2$	Gefunden	
Au	37.44	38.44	38.01	38.65 pCt.
C	20.62	21.35	21.04	— »
H	3.05	2.77	2.83	— »

Die Darstellung der reinen krystallisirten Base ist bis jetzt noch nicht gelungen; die Analysen wichen stets um ca. 1 pCt. von der theoretischen Formel ab, was einer Beimenung von noch unzersetztem Ecgonin zuzuschreiben ist. Weitere Mittheilungen folgen.

628. Ad. Claus und E. Trainer: Ueber die Reaction von Salzsäuregas auf Gemische von Aldehyden mit Alkoholen resp. Phenolen.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. November.)

Nach den Untersuchungen von Wurtz und Frapolli[1]) wird durch die Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von einem Volum Aldehyd mit zwei Volumen Alkohol der einfach gechlorte Diäthyläther erhalten, für welchen sich seiner Entstehung ebensowohl, wie seinen Umsetzungen nach die Structur: $CH_3.CHCl.O.CH_2.CH_3$ ergiebt; und aus diesem α-Chloräther soll dann erst durch Umsetzung mit Natriumalkoholat das Acetal erhalten werden. — Als wir versuchten, diese Reaction unter Anwendung anderer Alkohole zur Darstellung gemischter, im Aethylrest in α-Stellung gechlorter, Dialkyläther zu verwerthen, waren wir überrascht, zu finden, dass diese Umsetzungen der Hauptsache nach nicht in der erwarteten Weise verlaufen.

Unsere ersten Erfahrungen machten wir mit dem Methylalkohol. Bei Anwendung der für die Reaction mit Aethylalkohol vorgeschriebenen Mischung von 1 Volum Aldehyd und 2 Volumen Alkohol, und unter genauer Einhaltung einer Temperatur von unter 0° C. wurde nach dem Trocknen und Entsäuern der Reactionsmasse mit Chlorcalcium und Calciumcarbonat ein Destillat erhalten, welches von 55—70° C. zunächst überdestillirte. Von diesem Destillat ergab sich bei wiederholter Fractionirung — bei der immer schwache Entwicklung von Salzsäure erfolgte — der weitaus grösste Theil als bei 63—65° C. siedendes Dimethylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	53.13	53.3 pCt.
H	11.23	11.1 »

Die niedriger siedenden, von 55—60°, resp. 59—63° C. aufgefangenen, bedeutend geringeren Fractionen erwiesen sich als chlorhaltig; doch konnte, da sie bei jeder neuen Destillation, auch im luftverdünnten Raum, wieder Salzsäure entwickelten, keine reine Substanz aus ihnen isolirt werden ausser Acetal, das in kleinen Mengen immer wieder als über 63° C. siedend erhalten wurde. Dabei ist hervorzuheben, dass sich bei diesem Versuch nach Beendigung der Einwirkung der Salzsäure die Reactionsmasse nicht, wie es von Wurtz und Frapolli für die gleiche Reaction mit Aethylalkohol angegeben ist, in zwei Schichten getrennt hatte. Wenn nun allerdings auch wohl anzu-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 108, 226.

nehmen ist, dass der grössere Theil des unverändert gebliebenen Methylalkohols beim Trocknen mit Chlorcalcium von letzterem gebunden wird, so ist doch immerhin die Möglichkeit noch nicht ganz sicher ausgeschlossen, dass das Acetal erst in secundärer Reaction gebildet sein könnte. Andererseits aber dürfte für den Nachweis, wieviel α-Chloräthyl-Methyl-Aether überhaupt entsteht, die directe Bestimmung desselben nach den über seine Unbeständigkeit gemachten Erfahrungen höchst problematisch sein, und als einfachstes Mittel zu einer derartigen Bestimmung erschien der indirecte Weg, den Chloräther sofort durch Einwirkung der Natriumverbindung eines andern Alkohols in das entsprechende gemischte Acetal überzuführen und dieses seiner Menge nach zu bestimmen. Bei Wiederholung des Versuches wurde das Reactionsproduct, nachdem es unter gutem Abkühlen und unter möglichstem Vermeiden jeder Temperaturerhöhung mit Chlorcalcium und kohlensaurem Kalk entwässert und entsäuert war, mit Natriumisobutylat im Ueberschuss versetzt, bis keine Ausscheidung von Chlornatrium mehr erfolgte. Nach dem Waschen mit Wasser wurde das dann getrocknete Product durch Natrium vom Isobutylalkohol befreit und darauf der fractionirten Destillation unterworfen. Der bei weitem grösste Theil erwies sich, von 63—65° C. siedend, als Dimethylacetal, während die Menge des der Ausbeute an ursprünglich entstandenem Chloräther entsprechenden Methylisobutylacetals eine bedeutend geringere war. Das letztere Acetal ging von 124—128° C. (uncorr.) über. Seine Analyse führte zu folgenden Daten:

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4O_2 . CH_3 . C_4H_9$
C	63.2	63.6 pCt.
H	12.23	12.1 »

Als bei einem folgenden Versuch das Salzsäuregas in ein Gemisch von 1 Molekül Aldehyd und 1 Molekül Methylalkohol unter sonst gleichen Bedingungen eingeleitet wurde, hatte sich die Reactionsflüssigkeit in zwei Schichten getrennt. Die abgehobene ätherische Schicht wurde nach dem Trocknen und Entsäuern — da sie bei einem Versuch, sie zu destilliren, lebhaft salzsaures Gas ausgab — wieder mit Natriumisobutylat behandelt. Nach dem Entfernen des gebildeten Chlornatriums handelte es sich darum, die grosse Menge von vorhandenem Isobutylalkohol, welcher einer scharfen Trennung der Acetale durch fractionirte Destillation Hindernisse bereitet, wegzuschaffen. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen zeigte sich das im ersten Versuch eingeschlagene Verfahren, dazu Natrium anzuwenden, unpraktisch, insofern das wiederholte Abziehen der Flüssigkeit von dem voluminös in grossen Mengen sich abscheidenden Alkoholat nicht nur zeitraubend ist, sondern auch nach und nach bedeutende Verluste bedingt. Leichter

und besser gelingt die Entfernung des Isobutylalkohols, wenn man von Zeit zu Zeit das gebildete Alkoholat durch Zusatz einer entsprechenden Menge eines Halogenalkyles umsetzt. Man hat es dabei in der Hand, je nach der Wahl des Halogenalkyles niedriger oder höher siedende Aether zu erhalten, wie sie sich eben für eine Trennung durch fractionirte Destillation im einzelnen Fall geeignet ergeben. Wir wählten für diese Versuche mit Methylalkohol Benzylchlorid und erhielten dabei den Benzylisobutyläther, $C_7H_7 . O . C_4H_9$, der sich in Folge seines hohen Siedepunktes — der beiläufig zu 208—211°C. gefunden wurde — leicht von den Reactionsproducten trennen lässt. Uebrigens lässt sich der Isobutylalkohol auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Ausschütteln der gebildeten Isobuttersäure mit Natroncarbonatlösung entfernen, da die Acetale nach unseren Erfahrungen[1]) gegen dieses Oxydationsmittel wenigstens in der Kälte recht beständig sind. Die nach der einen oder andern Methode gereinigten Acetale lieferten bei der fractionirten Destillation wesentlich drei Producte:

1) Siedepunkt 63—66° C. Dimethylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	53.16	53.3 pCt.
H	11.41	11.1 »

2. Siedepunkt 125°—130° C. Methylisobutylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	63.37	63.63 pCt.
H	12.25	12.12 »

3. Siedepunkt 170° C. (uncorr.). Diisobutylacetal, $C_2H_4 . O_2 . (C_4H_9)_2$:

	Gefunden	Berechnet
C	68.7	68.96 pCt.
H	12.84	12.64 »

Dieses letztere Acetal verdankt seine Entstehung offenbar der Bildung von α-Dichloräther[2]), der bei der beschränkten Menge Methylalkohol aus 2 Molekülen Aldehyd unter der Einwirkung von Salzsäure nach folgender Gleichung:

$2 . (CH_3 . CH . O) + 2HCl = H_2O + CH_3 . CH . Cl . O . CH . Cl . CH_3$

entsteht und bei der Einwirkung von Natriumisobutylat[3]) Diisobutylacetal, Aldehyd und Salzsäure liefert. —

---

[1]) Diisobutylacetal, welches unter häufigem Umschütteln der Einwirkung von Permanganat in der Kälte 3 Wochen lang ausgesetzt war, wurde mit einem Verlust von kaum 5 pCt. unverändert wiedergewonnen. Isobutylalkohol wird sofort oxydirt.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 178, 47.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 218, 17.

Was die Mengenverhältnisse dieser drei Producte anbetrifft, so macht das Methylbutylacetal die Hauptmenge aus, etwa $^2/_3$ seiner Menge beträgt das Dimethylacetal und das Dibutylacetal tritt nur in untergeordneter Menge auf. Für die ursprünglich bei der Reaction gebildeten Producte umgerechnet, führen diese Ergebnisse zu dem Schluss, dass bei Anwendung der Mengenverhältnisse, wie sie folgender Gleichung:

(I.) $CH_3 . CHO + CH_3 . OH + HCl = CH_3 . CH Cl . O . CH_3 + H_2O$

entsprechen, im günstigsten Fall nur die Hälfte des Aldehydes und des Methylalkohols sich in diesem Sinne umsetzen, dass etwa die andere Hälfte des Alkohols mit einem weiteren Viertheil des Aldehydes sich nach der folgenden Gleichung:

(II.) $CH_3 . CHO + 2 . (CH_3 . OH) = CH_3 . CH . (OCH_3)_2 + H_2O$

unter Wasserabgabe zu Dimethylacetal umsetzt, während von dem letzten Viertheil Aldehyd ein Theil nach der Gleichung:

(III.) $2(CH_3.CHO) + 2 HCl = H_2O + CH_3.CHCl.O.CHCl.CH_3$

α-Dichloräther bildet, der Rest verharzt. — Vermehrt man für die Zusammensetzung des Reactionsgemisches aus Aldehyd und Methylalkohol die Menge des letzteren, so nimmt die Bildung von Methylal nach Gleichung II zu, so dass bei Anwendung von 2 Molekülen Alkohol auf 1 Molekül Aldehyd gar kein Dichloräther (III.) mehr und bedeutend verminderte Mengen Monochloräther (I.) gebildet werden, während in unseren Versuchen, in welchen 3 und mehr Moleküle Methylalkohol auf 1 Molekül Aldehyd in Reaction gebracht wurden, überhaupt nur noch Dimethylacetal entstand. —

Bei Wiederholung der Versuche von Wurtz und Frapolli mit Aethylalkohol genau nach der von diesen Chemikern gegebenen Vorschrift fanden wir, dass allerdings mit Aethylalkohol die Ausbeuten an α-Chloräther bedeutend reichlicher werden, als unter sonst gleichen Umständen mit Methylalkohol. Allein gerade bei Anwendung der von Wurtz und Frapolli eingehaltenen Mengenverhältnisse — 2 Volume Aethylalkohol und 1 Volum Aldehyd — erhielten wir neben der guten Ausbeute an Monochloräther nicht nur Diäthylacetal, sondern auch α-Dichloräther. Bei diesen Versuchen erhielten wir das Aethylisobutylacetal, dessen Siedepunkt wir zu 155° C. (uncorr.) fanden.

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4O_2 . C_2H_5 . C_4H_9$
C	65.61	65.75 pCt.
H	12.54	12.32 »

Von kohlenstoffreicheren fetten Alkoholen haben wir noch Isobutylalkohol und den Isoamylalkohol unserer Reaction unterzogen. Dabei hat sich gezeigt, dass diese kohlenstoffreicheren Alkohole

noch weniger Neigung haben, die einfach gechlorten Aether zu bilden, als der Methylalkohol. Mit dem Isoamylalkohol konnten wir überhaupt nur bei Anwendung der günstigsten Verhältnisse — 1 Molekül Alkohol auf 1 Molekül Aldehyd — den α-Chloräthylisoamyläther — nachgewiesen durch das aus seiner Umsetzung mit Natriumäthylat gebildete Aethylisoamylacetal vom Siedepunkt 165° C. (uncorr.) — in verhältnissmässig recht geringer Ausbeute erhalten. — Bei Anwendung von 2 Molekülen Isoamylalkohol auf 1 Molekül Aldehyd wurde nur Diisoamylacetal vom Siedepunkt 209°—211° C. (uncorr.) gebildet, dessen Analyse zu folgenden Zahlen führte:

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4O_2.(C_5H_{11})_2$
C	70.94	71.28 pCt.
H	12.92	12.87 »

Die Analyse des Aethylisoamylacetals ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. f. $C_2H_4O_2.(C_2H_5.C_5H_{11})$
C	67.57	67.5 pCt.
H	12.61	12.5 »

Mit dem Isobutylalkohol wurde unter Anwendung gleicher Moleküle Alkohol und Aldehyd eine etwas bessere Ausbeute an Monochloräther, als mit dem Isoamylalkohol, erzielt; und auch aus dem Reactionsproduct der Mischung von 2 Molekülen Isobutylalkohol mit 1 Molekül Aldehyd konnte nach der Umsetzung mit Natriumäthylat noch eine nachweisbare Menge α-Chloräthylisobutylacetal vom Siedepunkt 155°—160° C. isolirt werden. In beiden Versuchen aber bildete Diisobutylacetal vom Siedepunkt 170° C. (uncorr.) das weitaus überwiegende Product der Salzsäurereaction. — Nach den Untersuchungen von Geuther und Bachmann[1]), in denen nachgewiesen ist, dass aus Acetalen durch Erhitzen mit Alkoholen geringeren Kohlenstoffgehaltes die kolenstoffreicheren Alkylreste durch kohlenstoffärmere verdrängt werden, könnte man auf die Vermuthung kommen, dass die oben erwähnten Aethylbutyl- und Aethylamyl-Acetale durch Umsetzung von Natriumäthylat mit Dibutyl- resp. Diamyl-Acetal entstanden wären, und dass also ihr Nachweis gar keinen Beweis für das Vorhandensein der aus ihrer Bildung hergeleiteten Chloräther lieferte. Allein abgesehen davon, dass die Geuther-Bachmann'sche Reaction des Austausches der Alkyle erst bei Anwendung von höherer Temperatur und von Druck erfolgt, haben wir uns durch besondere Versuche mit reinem Dibutyl- wie mit reinem Diamyl-Acetal davon überzeugt, dass diese Acetale von Natriumäthylat unter den Umständen, unter denen wir das

[1]) Ann. Chem. Pharm. 218, 44.

letztere bei unseren Reactionen in Anwendung brachten, gar keine Veränderung erleiden; und man wird danach den von uns geführten, indirecten Nachweis für das Vorhandensein der gechlorten Aether nicht beanstanden können.

Die Analysen-Resultate der mit Isobutylalkohol erhaltenen Acetale sind die folgenden:

Diisobutylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	68.52	68.96 pCt.
H	12.92	12.64 »

Aethylisobutylacetal:

	Gefunden	Berechnet
C	65.47	65.75 pCt.
H	12.64	12.32 »

In wesentlich anderm Sinn, als in den oben beschriebenen Versuchen, verläuft die Einwirkung von Salzsäuregas auf Gemische von Aldehyd mit Phenol. Nach in verschiedenen Vorversuchen gemachten Erfahrungen fanden wir es am besten, 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Phenol in nicht zu wenig Aether aufzulösen und unter guter Kühlung das salzsaure Gas einzuleiten. Es verläuft dann die Reaction, die unter anderen Umständen zu sehr lebhaften Eruptionen führen kann, ganz ruhig, und nach dem Verjagen des Aethers und des bei der Reaction erzeugten Wassers hinterbleibt eine röthliche, weichharzige Masse, die, nachdem sie einige Zeit zur vollständigen Enfernung von eingeschlossenem Phenol mit Wasserdampf behandelt ist, nach dem Erkalten zu einem harten und spröden Harz erstarrt. — Die neue Verbindung ist in Wasser, Benzol und Petroläther unlöslich, wird dagegen von Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton leicht und auch von einem Gemenge gleicher Theile Benzol und Aether gelöst, aber aus keinem dieser Lösungsmittel gelingt es, die Substanz im krystallinischen Zustand zu erhalten. In wässrigen alkalischen Flüssigkeiten löst sich die Verbindung leicht auf und fällt auf Zusatz von verdünnten Säuren als weisser oder schwach rosa gefärbter Niederschlag, welcher anorganische Salze ungemein fest hält und nur durch sehr langes Auswaschen mit warmem Wasser oder durch Auflösen in Aether aschenfrei erhalten wird. Das nach gutem Trocknen zu einem gelbgrauen Pulver zerriebene Harz fängt bei etwa 100° C. an zu erweichen und wird bei 125° C. zähflüssig, ohne jedoch auch bei höherer Temperatur zu fliessen. Die Analyse ergiebt, dass diese Verbindung aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Phenol unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden ist und demnach die Zusammensetzung des Diphenylacetals hat.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2$
C	77.36	78.5 pCt.
H	6.68	6.5 »

Von einem Acetal kann aber den oben angegebenen Eigenschaften nach nicht die Rede sein, diese weisen vielmehr darauf hin, dass die Phenolhydroxylgruppen an der Reaction nicht theilgenommen haben, sondern dass das Aldehydsauerstoffatom mit zwei Benzolwasserstoffatomen zu Wasser zusammengetreten ist; und danach folgt für unsere Substanz, die wir dementsprechend Aethylidendiphenol nennen, die Constitutionsformel:

$$CH_3 . CH{<}\begin{matrix}C_6H_4OH\\C_6H_4OH\end{matrix}.$$

Reductionsversuche, von denen wir hoffen, dass sie zu dem unsymmetrischen Diphenyläthan führen und damit die gegebene Structur direct beweisen werden, haben wir soeben in Angriff genommen. — Noch sei erwähnt, dass das Aethylidendiphenol nicht zu der Klasse der Phenolfarbstoffe gehört, und also mit dem von Baeyer[1]) aus Schwefelsäure (Salzsäure?) Phenol und Aldehyd erhaltenen Farbstoff, welcher mit Kali die rothviolette Farbe bildet, nichts gemein hat. Uebrigens dürfte nach einem vorläufigen Versuch, den wir angestellt haben, dieser von Baeyer als Hauptproduct seiner Reaction angesehene Farbstoff nur ein ziemlich unwesentliches Nebenproduct sein und das wirkliche Product auch seiner Reaction in dem oben beschriebenen Aethylidendiphenol bestehen.

Indem wir vor der Hand von der weiteren Berichterstattung über analoge, mit zweiwerthigen und dreiwerthigen Phenolen vorgenommene Versuche, die übrigens noch nicht ganz abgeschlossen sind, abstrahiren, möchten wir hier nur noch eine Thatsache hervorheben, welche unser ganz besonderes Interesse erregt hat, und deren eingehendere Verfolgung wir uns sichern möchten.

Während nämlich das α-Naphtol, ganz analog dem Phenol, bei der Einwirkung von Aldehyd und Salzsäure Aethylidendi-α-naphtol mit dem Phenolderivat vollkommen entsprechenden Eigenschaften liefert, entsteht aus dem β-Naphtol bei unserer Reaction ein allen seinen Eigenschaften nach zu den Acetalen gehöriger Körper. Derselbe zeigt die Eigenschaften eines Phenols in keiner Beziehung mehr und ist selbst beim Kochen in Alkalien nicht löslich. Dagegen krystallisirt er aus der heissen alkoholischen

[1]) Diese Berichte V, 26.

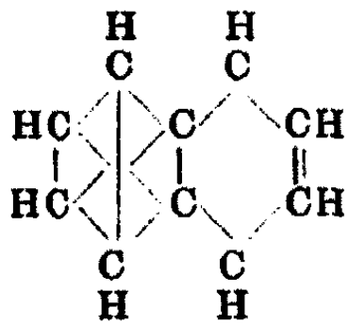
Lösung in schönen Blättchen, deren Schmelzpunkt zu 162°—163° C. (uncorr.) bestimmt wurde. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4O_2.(C_{10}H_7)_2$
C	83.77	84.07 pCt.
H	5.86	5.73 »

Für das isomere, in verdünnten Alkalien leicht schon in der Kälte lösliche α-Naphtolderivat ergaben die Analysen:

	Gefunden	Ber. für $C_2H_4.(C_{10}H_6OH)_2$
C	84.22	84.07 pCt.
H	5.66	5.73 »

Dieser directe Nachweis, dass sich bei derselben Reaction das α-Naphtol wie ein Phenol, das β-Naphtol dagegen wie ein fetter Alkohol verhält, scheint mir mit der gewöhnlich adoptirten Formel des Naphtalins nicht wohl in Einklang zu bringen zu sein. Dagegen dürfte diese Thatsache als ein wesentliches Moment bezeichnet werden zur Stütze der schon lange von mir vertretenen Ansicht, dass dem Naphtalin nicht eine symmetrische, sondern eine unsymmetrische Structur beizulegen sei, und speciell der sich aus meiner diagonalen Benzolformel ableitenden Structurformel:



für das Naphtalin, in welcher die aromatischen Eigenschaften nicht sowohl durch die geschlossene Ringform, als vielmehr durch die diagonale Bindung ihre Erklärung finden, dürfte die oben vorläufig beschriebene Beobachtung zu Gute kommen.

Freiburg, im November 1886.

629. Ad. Claus und J. A. Schulte im Hof: Ueber Cumol-*o*-sulfonsäure und *o*-Cuminsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 24. November.)

Um die Frage nach der Constitution der zweiten, zuerst von Spica[1]) beobachteten Sulfonsäure des Isopropylbenzols, welche nach den Untersuchungen von Claus und Tonn[2]) beim Sulfoniren bei 100° C. in reichlicherer Menge erhalten wird, definitiv zu entscheiden, haben wir die früheren Untersuchungen vor einiger Zeit wieder aufgenommen.

Das zu diesen Versuchen verwendete Isopropylbenzol haben wir synthetisch aus Benzol und Isopropylbromid mittelst Aluminiumchlorid[3]) dargestellt. Dasselbe siedet bei 152—153° C.[3]) und hat bei 15° C. das spec. Gewicht 0.870. — Durch viertägiges Erhitzen dieses Cumols mit dem zwei- und einhalbfachen Gewicht Schwefelsäurehydrat auf dem Wasserbad wird eine fast theoretische Ausbeute an Gemisch der beiden Sulfonsäuren erhalten, von dem der grössere Theil die Cumol-β-sulfonsäure (Baryumsalz leicht löslich und mit $3^1/_2$ Molekülen Krystallwasser krystallisirend) repräsentirt.

Mit dieser β-Sulfonsäure wurde die schon früher erwähnte Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure vorgenommen, und zwar wurden hierzu, in der Voraussetzung, dass die Säure, wenn sie die Metaverbindung ist, zu Metasulfobenzoësäure oxydirt werden wird, der folgenden Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\SO_3H\end{cases} + 9O = C_6H_4\begin{cases}CO_2H\\SO_3H\end{cases} + 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

entsprechende Mengenverhältnisse (5 g sulfonsaures Kali, 18.4 g Bichromat und 25 g Schwefelsäurehydrat, zuvor mit 50 g Wasser verdünnt) gewählt. Es wurde das Gemisch so lange gekocht, bis die reine grüne Farbe der Chromoxydsalze aufgetreten war; dann wurde das Chromoxyd mit Kaliumcarbonat gefällt und das Filtrat nach dem Neutralisiren mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Durch Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, Wiedereindampfen der alkoholischen Lösung und Wiederausziehen des nun gebliebenen Rückstandes mit absolutem Alkohol wurde ein schwefelsäurefreies, organisches Salz erhalten, das sich bei näherer Untersuchung (Gefunden wurden 16.55 pCt. Kalium, während sich berechnet 16.38 pCt. Kalium) als unverändertes cumol-β-sulfonsaures Kalium heraus-

---

[1]) Diese Berichte XII, 2397.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1239.

[3]) Nähere Angaben finden sich: Schulte im Hof, Inaug.-Dissert. Freiburg 1886. — Vergl. auch: R. Meyer, Journ. für prakt. Chem., N. F. 34, 98.

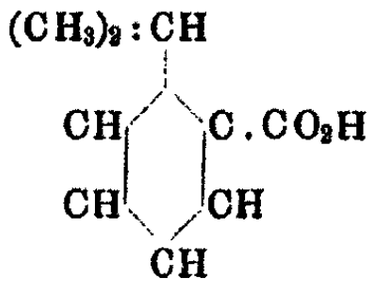
stellte, und zwar wurde mehr als die Hälfte der in die Reaction eingeführten Säure unzersetzt wieder erhalten. — Daraus folgt also, dass eine tiefergreifende Oxydation, als der oben gegebenen Gleichung entspricht, für einen Theil der Sulfonsäure erfolgt ist, und in der That zeigte es sich bei Wiederholung der Reaction, dass gleich von vornherein beim ersten Eintreten der Oxydation Kohlensäure gebildet wird. — Durch zwei quantitativ ausgeführte Versuche haben wir dann constatirt, dass bei Anwendung der genügenden Menge Chromsäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen die vollständige Verbrennung der Cumol-β-sulfonsäure zu Kohlensäure, Wasser und Schwefelsäure leicht und glatt erfolgt:

Aus 0.349 g Barytsalz erhielten wir 0.499 g Kohlensäure; und ebenso: Aus 0.622 g Barytsalz erhielten wir 0.9055 g Kohlensäure, während sich nach der Umsetzungsgleichung:

$$(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + 48O = BaSO_4 + H_2SO_4 + 18CO_2 + 10H_2O$$

0.5100 g resp. 0.9270 g Kohlensäure berechnen; oder während der Gesammtkohlenstoffgehalt des cumolsulfonsauren Baryts: 40.37 pCt. beträgt, wurden beim ersten Versuch: 39.2 pCt. Kohlenstoff, und beim zweiten Versuch: 39.7 pCt. Kohlenstoff als Kohlensäure erhalten.

Diese Thatsache, dass aus der Cumol-βsulfonsäure bei der Oxydation mit Chromsäure kein intermediäres Oxydationsproduct erhalten werden kann, vielmehr immer gleich vollständige Verbrennung eintritt, führt nach früher[1]) gemachten Erfahrungen zu dem Schluss, dass in dieser Säure die Isopropyl- und die Sulfongruppe zu einander in Orthostellung stehen. Und diese Schlussfolgerung hat ihre vollständige Bestätigung gefunden bei der Untersuchung der im folgenden beschriebenen Isopropylbenzoësäure, welche durch Ersetzung des Sulfonrestes durch die Carboxylgruppe entsteht, und welche wir ihrer Structur entsprechend:



als Orthocuminsäure bezeichnen. — Wir haben diese Säure durch Schmelzen des sulfonsauren Kalium- und später des Baryumsalzes mit ameisensaurem Natron[2]) dargestellt, und wollen dazu nur bemerken, dass zu dieser Umsetzung eine ziemlich hohe Schmelztempe-

[1]) Hall und Remsen, Diese Berichte X, 1039.

[2]) Bei derselben Reaction ergab die Cumol-p-sulfonsäure, jedoch ebenfalls in recht bescheidener Ausbeute, die p-Cuminsäure mit dem Schmelzpunkt 115° C. (uncorr.) — Vergl. R. Meyer, Journ. für prakt. Chem. N. F. 34, 95.

ratur und in Folge dessen ein grosser Ueberschuss des ameisensauren Natrons nöthig ist. In den günstigsten Fällen haben wir 10 pCt. der sich theoretisch berechnenden Ausbeute an Carbonsäure erhalten. — Die Orthocuminsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig etc. und wird aus allen diesen Lösungsmitteln nur undeutlich krystallinisch erhalten; sie ist unzersetzt sublimirbar und mit den Wasserdämpfen flüchtig. Einen deutlich erkennbaren Schmelzpunkt besitzt die Säure nicht; bei etwa 200° C. beginnt sie sich, während ein Theil sublimirt ist, zu bräunen und bei 300° C. ist die nun ganz dunkel gewordene Masse noch nicht geschmolzen. — Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	72.94	73.17 pCt.
H	7.49	7.32 »

Was die Salze der Orthocuminsäure anbetrifft, so sind die Salze der Alkalien — Kalium, Natrium und Ammonium — ausserordentlich leicht löslich, so dass man diese Lösungen vollkommen zur Trockne eindampfen muss, um die Salze in fester Form zu erhalten; sie bilden krystallinische, aber sehr hygroskopische Massen.

Das Baryumsalz, $Ba.(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$, in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus der concentrirten Lösung in zu warzenförmigen Aggregaten gruppirten Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	6.9 [1])	7.21 pCt.
Ba	29.4 [2])	29.5 »

Das Calciumsalz, $Ca.(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2H_2O$, krystallisirt gleichfalls erst aus stark concentrirter Lösung in kleinen Nädelchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.56 [1])	8.9 pCt.
Ca	10.72 [2])	10.9 »

Das Magnesiumsalz, $Mg.(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 6H_2O$, ebenfalls in Wasser leicht löslich, bildet warzenförmige, aus Nadeln bestehende Kryställchen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	22.9 [1])	23.5 pCt.

Das orthocuminsaure Kupfer ist in Wasser sehr schwer löslich, es fällt aus den Lösungen der löslichen Salze auf Zusatz von Kupfersulfat als amorphes, blaugrünes Pulver. Erst beim Kochen mit viel Wasser wird es gelöst und scheidet sich beim Eindampfen dieser

---

[1]) Diese Salze verlieren schon beim Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator Krystallwasser; daher das Minus im Befund.

[2]) Für das wasserfreie Salz.

Lösung in Form dünner Häutchen ab, die ein blaues, $2^1/_2$ Moleküle Wasser enthaltendes Pulver liefern.

	Gefunden	Ber. für $Cu.(C_{10}H_{11}O_2)_2 + 2^1/_2 H_2O$
H_2O	10.80	10.34 pCt.

Das orthocuminsaure Blei zeigt die nämlichen Löslichkeitsbeziehungen, wie das Kupfersalz. Aus der heiss gesättigten Lösung beim Eindampfen in Krystallhäutchen abgeschieden, bildet es im lufttrockenen Zustand ein weisses Pulver, welches 1 Molekül Wasser enthält.

	Gefunden	Ber. für $Pb.(C_{10}H_{11}O_2)_2 + H_2O$
H_2O	3.44	3.26 pCt.

Das orthocuminsaure Silber, durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat dargestellt, bildet ein weisses, sich namentlich im feuchten Zustand schnell bräunendes Pulver, das in Wasser ganz unlöslich zu sein scheint.

	Gefunden	Ber. für $Ag.C_{10}H_{11}O_2$
Ag	39.76	39.85 pCt.

Das Orthocuminsäurechlorid entsteht leicht bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die entwässerten Salze; es ist ein in Aether, Chloroform etc. leicht lösliches, gelbliches Oel, welches schon durch feuchte Luft leicht zersetzt wird. — Wir haben durch Einleiten von trockenem Ammoniak in seine ätherische Lösung

das Orthocuminsäureamid dargestellt; dasselbe ist in Wasser nur sehr wenig, dagegen in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Durch Verdunsten der weingeistigen Lösung haben wir es in kleinen Nädelchen krystallisirt erhalten, die bei 124° C. (uncorr.) schmelzen.

Gegen Chromsäuregemisch der gewöhnlichen Concentration (2—3 Theile Wasser auf 1 Theil Schwefelsäurehydrat) zeigt sich die Orthocuminsäure sehr beständig. Auch nach längerem Erhitzen war keine Oxydation eingetreten. Dagegen erfolgt die Oxydation leicht, wenn die Säure in Eisessiglösung mit Chromsäure behandelt wird, und zwar ist in diesem Falle die Oxydation eine vollständige zu Kohlensäure und Wasser.

Bei der Oxydation mit übermangansauerem Kali, die so ausgeführt wurde, dass in die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung der Säure in Natronlauge eine vierprocentige Permanganatlösung tropfenweise zugegeben wurde, zeigte sich, dass von dem letzteren Oxydationsmittel ganz gleichmässig glatt und schnell viel mehr verarbeitet wird, als zur Bildung der erwarteten Oxycuminsäure[1]) nöthig ist. Während es hierzu nur eines Atomes Sauerstoff auf 1 Molekül Cuminsäure bedarf, wurde im ersten Versuch soviel

[1]) R. Meyer, diese Berichte XI, 1283.

Permanganat zugegeben, dass etwa $2^1/_2$ Atome Sauerstoff auf 1 Molekül der Säure kamen. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Ausschütteln mit Aether ein Gemenge von unveränderter Orthocuminsäure und Phtalsäure erhalten, welche leicht durch Wasser getrennt werden können. — Uebrigens scheint die Oxydation der Orthocuminsäure zu Phtalsäure nicht ganz glatt zu erfolgen, vielmehr immer ein Theil der ersteren weiter oxydirt zu werden. Wenigstens wurden bei quantitativ ausgeführten Versuchen stets nicht unbeträchtliche Mengen Permanganat mehr verbraucht, als der Gleichung:

$$C_{10}H_{12}O_2 + 3\,K_2Mn_2O_8 = K_2C_8H_4O_4 + 2\,(K_2CO_3) + 4\,H_2O + 6\,MnO_2$$

entsprechen. — Die erhaltene Phtalsäure zeigte den Schmelzpunkt 213° C. und ergab bei der Sublimation Krystallnadeln, welche den Schmelzpunkt 128° C. besassen.

Ist mit dieser Oxydation zu Orthophtalsäure für unsere Cuminsäure, und damit auch für die als Material zu ihrer Darstellung dienende Cumol-β-sulfonsäure die Orthostellung unzweifelhaft nachgewiesen, so ist auch in anderer Beziehung das Resultat dieser Permanganatoxydation nicht weniger interessant, insofern dasselbe zeigt, dass die von R. Meyer (l. c.) für die Paracuminsäure nachgewiesene Reaction, bei der durch Permanganat der Isopropylrest in den Oxyisopropylrest oxydirt wird, für die Orthocuminsäure, also für den zur Carboxylgruppe in Orthostellung stehenden Isopropylrest, nicht zutrifft.

Dieser Beobachtung gegenüber musste es von Wichtigkeit erscheinen, auch die Oxydation der Cumol-*o*-sulfonsäure mit Kaliumpermanganat zu wiederholen. In der That ist es uns bei einer ganzen Reihe von Versuchen, die unter verschiedenen Umständen mit den verschiedensten Mengen Permanganat ausgeführt wurden, nicht gelungen, eine Oxypropylbenzol-*o*-sulfonsäure zu erhalten. Trägt man in die auf dem Wasserbad erwärmte, alkalische Lösung der *o*-Sulfosäure verdünnte Permanganatlösung in kleinen Portionen ein, so werden beträchtliche Mengen der letzteren Lösung ganz gleichmässig leicht entfärbt, ohne dass sich ein Ende der Reaction erkennen lässt. Unterbricht man die Reaction, nachdem die einem Atom Sauerstoff auf ein Molekül Sulfonsäure entsprechende Menge Permanganat eingetragen ist, so kann nach dem Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit mit Schwefelsäure aus der durch Eindampfen erhaltenen Salzmasse der grösste Theil des in die Reaction eingeführten orthosulfonsauren Kaliums durch Umkrystallisiren aus Alkohol unverändert wiedergewonnen werden. Bei einem Versuch, in welchem

unter sehr vorsichtigem Erwärmen eine etwa 15 Atome Sauerstoff auf 1 Molekül Orthosulfonsäure repräsentirende Menge Permanganat zugegeben war, wurde durch Ausziehen der nach dem Neutralisiren der Reactionsflüssigkeit und nach dem Eindampfen dieser Lösung hinterbliebenen Salze durch Alkohol ein Salz gewonnen, das sich der Analyse nach als ein sulfobenzoësaures Kalium ansprechen liess.

	Gefunden	Ber. für $K_2C_6H_4CO_2SO_3$
K	27.72	28.05 pCt.

Bei anderen Versuchen, in denen unter Anwendung grösserer Mengen Permanganat auf dem Wasserbad weniger vorsichtig erhitzt worden war, fand sich in der Reactionsflüssigkeit neben Schwefelsäure von organischen Säuren nur Oxalsäure vor.

Muss es hiernach kaum mehr zweifelhaft erscheinen, dass auch aus der Cumol-*o*-sulfonsäure durch die Permanganatoxydation ein Oxypropylderivat nicht erhalten werden kann, so möchte ich die darauf bezüglichen Untersuchungen doch noch nicht für abgeschlossen erachten. Gleichzeitig sei hier daran erinnert, dass R. Meyer[1]) aus der Normalpropylbenzolsulfonsäure in ganz ähnlicher Weise auch ein Oxyderivat nicht erhalten konnte. Da nach den Angaben von Paternò und Spica[2]) beim Sulfoniren des Normalpropylbenzols zwei Sulfonsäuren — voraussichtlich die Para- und die Orthosulfonsäure — nebeneinander erhalten werden, so scheint es mir sehr leicht möglich, dass die von R. Meyer zu seinen Versuchen verwandte Normalpropylsulfonsäure die Orthoverbindung gewesen ist. Ich habe soeben eine die Aufklärung dieses Punktes bezweckende Untersuchung in Angriff genommen.

Freiburg, im November 1886.

630. R. Nietzki: Zur Geschichte der Safraninfarbstoffe.

(Eingegangen am 25. November.)

Vor etwa 3 Jahren[3]) habe ich die Resultate einer Untersuchung veröffentlicht, welche die Farbstoffe der Safraninreihe zum Gegenstand hatte.

Ich habe seit einiger Zeit diese Arbeit wieder aufgenommen, und sehe mich durch verschiedene von anderer Seite über diesen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 295.
[2]) Gazz. chim. 1877, 21. — Diese Berichte X, 294.
[3]) Diese Berichte XVI, 465.

Gegenstand erschienene Publicationen veranlasst, die bisher erhaltenen Resultate hier in Kürze mitzutheilen.

Meine früheren Versuche machen die Existenz zweier Amidogruppen im Safranin höchst wahrscheinlich und lassen ferner erkennen, dass in denselben eine sehr stark basische Stickstoffgruppe enthalten ist, welche sich weder diazotiren noch acetyliren lässt, also tertiär oder quaternär gebunden sein muss.

Sie haben ferner einen nahen Zusammenhang der Safranine mit den amidirten Diphenylaminen ergeben, und Beziehungen zum Triphenylamin wahrscheinlich gemacht.

Ich versuchte nun zunächst, um die eigentliche Muttersubstanz des Safranins kennen zu lernen, die vorhandenen Amidogruppen zu entfernen und durch Wasserstoff zu ersetzen. Als Ausgangsmaterial wählte ich, da die Safranine des Handels meist nicht einheitlich sind, das Phenosafranin $C_{18}H_{14}N_4$. Die Entfernung der ersten Amidogruppe gelingt sehr leicht durch Kochen des Farbstoffs mit Alkohol, Schwefelsäure und Natriumnitrit. Allerdings bietet die Reinigung der entstehenden Substanz erhebliche Schwierigkeiten und ist mit grossem Verlust verbunden. Das Reactionsproduct[1]) bildet namentlich ein schön krystallisirbares Zinkchlorid Doppelsalz. Es wurde das Jodid, das Platindoppelsalz und das Acetylderivat analysirt, und die erhaltenen Zahlen bestätigten die erwartete Formel $C_{18}H_{13}N_3$. Der Körper ist ein Farbstoff, dessen Nüance bläulicher ist, als die des Safranins, es unterscheidet sich von diesem in chrakterischer Weise dadurch, dass seine alkoholische Lösung keine Fluorescenz besitzt. Auch in seinem Verhalten zu concentrirten Säuren ist ein charakteristischer Unterschied zu constatiren. Während das Safranin sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe löst, welche beim Verdünnen mit Wasser successive durch Blau in Roth übergeht, ist die schwefelsaure Lösung des neuen Körpers gelbbraun gefärbt, und wird beim Verdünnen zunächst grün, bei weiterer Verdünnung tritt ein ziemlich scharfer Uebergang von Grün nach Roth ein, ohne dass die blaue Zwischenfarbe auftritt. Höchstens ist bei einem gewissen Punkt eine schwärzliche Mischfarbe von beiden zu beobachten. Die Base löst sich mit rother Farbe im Aether. Das Monoacetylderivat ist violett gefärbt und bildet mit Säuren schön krystallisirbare, gelbgefärbte Salze.

Aus dem von Bindschedler beschriebenen Dimethylsafranin lässt sich ein Körper von ganz ähnlichen Eigenschaften darstellen, vermuthlich $(CH_3)_2N_3C_{18}H_{11}$), welcher gegen Säuren ein ganz analoges Verhalten zeigt.

---

[1]) Analysen und eingehende Beschreibung der Substanzen werde ich in einer ausführlicheren Mittheilung folgen lassen.

Ungleich schwieriger erfolgt die Elimination der zweiten Amidogruppe, und die Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Materials verknüpft ist, liessen bisher eine analytische Untersuchung des entstandenen Products nicht zu, gleichwohl glaube ich aus den Eigenschaften desselben schliessen zu können, dass hier die eigentliche Muttersubstanz des Safranins vorliegt. Der Körper $C_{18}H_{13}N_3$ lässt sich nur in sehr saurer Lösung diazotiren und dieser Umstand erschwert, abgesehen von der grossen Zersetzlichkeit der Diazoverbindung, die ganze Reaction bedeutend.

Die saure Lösung der Diazoverbindung ist gelbbraun. Die durch Zersetzung derselben mit Alkohol entstehende Base ist im freien Zustande rothviolett, bildet jedoch schon mit verdünnten Säuren bräunlich gelbe Salze. Concentrirte Säuren lösen sie mit derselben Farbe. Es ist interessant, dass der Körper genau die Reactionen der acetylirten Safranine zeigt. Das Diacetylsafranin ist rothviolett gefärbt, und bildet bräunlich gelbe Salze, das Monacetylderivat des Körpers $C_{18}H_{15}N_3$, welch Letzterer eine Amidogruppe weniger besitzt, zeigt dasselbe Verhalten. Es scheint demnach mit Bezug auf die Färbung der Safraninkörper ganz gleichgültig zu sein, ob Amidogruppen durch Acetylreste besetzt sind, oder ob sie ganz entfernt werden. Hieran schliesst sich noch das Verhalten des Dimethylsafranins und seines Acetylderivats. Das Dimethylsafranin fluorescirt in alkoholischer Lösung, führt man in die freie Amidogruppe einen Acetylrest ein, so bildet das erhaltene Derivat Salze, welche violett sind, wie diejenigen des Körpers, der beim Entfernen der Amidogruppe entsteht. Weder die Salze des letzteren, noch die des Acetylderivats zeigen in alkoholischer Lösung Fluorescenz.

Bis zu Anfang dieses Jahres herrschte über die Constitution des Safranins immer noch ein gewisses Dunkel, und namentlich konnte man sich über die Natur der darin enthaltenen stark basischen Stickstoffgruppe keine klare Vorstellung machen. Es waren zur Zeit meiner früheren Arbeiten die Bedingungen zur Aufstellung einer Constitutionsformel noch nicht erfüllt, und in diesem Sinne unternommene Versuche schlugen fehl. Vor wenigen Monaten hat sich die Sachlage plötzlich geändert und die Constitution der Safranine war mit einem Schlage den sich dafür interessirenden Chemikern im Grossen und Ganzen klar geworden. Fragt man nach der Ursache dieser Aufklärung, so glaube ich, dass sie weder in der Thatsache, dass Herr Bernthsen[1]) beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren

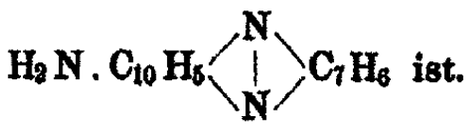
---

[1]) Bernthsen, Zur Frage nach der Constitution der Safranine und verwandter Farbstoffe. C. Winter's Verlag Heidelberg.

Diese Berichte XIX, 2604 und 2690.

eine Base $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_4$ zu erhalten hoffte und nicht erhielt, noch in der Herrn Andresen[1]) aufgefallenen Analogie zwischen Safranin und Methylenblau zu suchen ist. Ich glaube vielmehr, dass es O. N. Witt's[2]) Arbeiten über die Eurhodine sind, welche den Chemikern über die Natur der Safranine und analoger Farbstoffe die Augen öffneten.

Zu Anfang dieses Jahres führte Witt den Nachweis, dass ein von ihm durch Einwirkung von *o*-Amidoazotoluol auf α-Naphtylamin dargestellter Farbstoff von durchaus safraninartigem Charakter ein Amidonaphtylen-Toluylenazin von der Formel

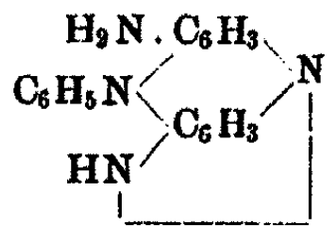


ist.

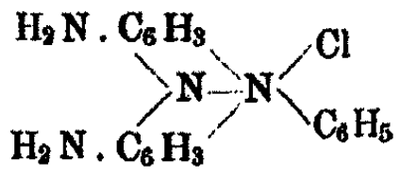
Damit war nun wohl auch die Formel des Witt'schen Toluylenroths gegeben, und ich würde keinen Anstand genommen haben, die Eurhodinformel auch auf die Safranine anzuwenden, wie dieses mittlerweile Bernthsen und Andresen gethan haben, wenn die vorliegenden Thatsachen die Aufstellung einer definitiven Constitutionsformel für dieselben schon gestatteten. So lange dieses aber nicht der Fall ist, müssen derartige Formeln wohl in das Gebiet der voreiligen Speculationen verwiesen werden.

Von den genannten Chemikern werden für das einfachste Safranin die beiden nachstehenden Formeln aufgestellt, und zwar von Andresen Formel I, von Bernthsen I und II.

I



II



In Formel II muss zunächst die bis jetzt aller Analogie entbehrende Chlorphenylammoniumgruppe auffallen. Da dieselbe aber nicht gerade in den Bereich der Unmöglichkeit verwiesen werden kann, handelt es sich hier darum, ob diese Formel im Uebrigen brauchbar ist!

Ich habe nun vor 3 Jahren Diäthylsafranin auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, einmal durch Oxydation von Diäthylparaphenylendiamin mit 2 Molekülen Anilin, das andere Mal aus gleichen Molekülen Paraphenylendiamin, Diäthylanilin und Anilin. Beide Producte zeigten in ihren Eigenschaften eine auffallende Verschiedenheit. Ebenso er-

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2212.

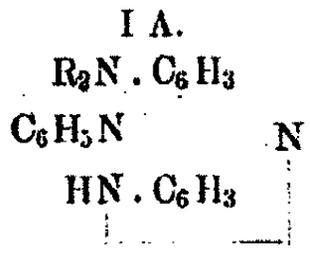
[2]) Diese Berichte XIX, 441.

hielt Schweitzer[1]) auf analogen Wegen zwei isomere, aber nicht identische, Monoäthylsafranine. In letzter Zeit habe ich nun auf ähnliche Weise zwei Dimethylsafranine dargestellt, welche einen auffallenden Unterschied im Krystallhabitus und in der Löslichkeit zeigen, der bei allen Salzen zu constatiren ist. Es ist ja möglich, dass derartige Unterschiede durch geringe Verunreinigungen bewirkt werden können, doch hat bisher die sorgfältigste Reinigung nichts daran geändert. Jedenfalls ist hier aber eine eingehende krystallographische und optische Vergleichung geboten, welche ich in nächster Zeit zu veranlassen gedenke.

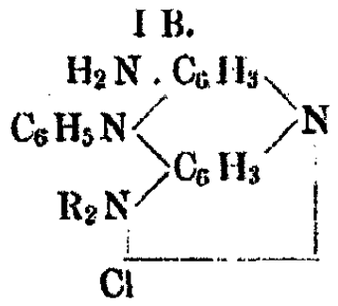
So lange nun die beiden Producte nicht identisch sind, ist auch Formel II hinfällig, da sie zwei isomere Biderivate nicht zulässt.

Was nun Formel I betrifft, so sind hier zwei isomere Diäthylsafranine möglich, nämlich:

I A.



I B.



Während ein Körper nach der Formel I B. eine Diazoverbindung zu bilden im Stande ist, sollte dieses nach unsern bisherigen Anschauungen bei I A. nicht der Fall sein. Beide Producte lassen sich aber leicht in schön blaue, zweisäurige Diazoverbindungen überführen. Auch die Bildung einer Tetrazoverbindung aus dem Phenosafranin, die ich trotz der entgegengesetzten Ansicht des Hrn. Andresen aufrecht halten muss, ist nach Formel I nicht verständlich.

Dass die Darstellung eines Azofarbstoffes mit Naphtol Herrn Andresen keine quantitativen Resultate ergab, kann wohl bei der grossen Zersetzlichkeit der Verbindung nicht auffallen, dass aber der erhaltene Körper mit dem Naphtolfarbstoff des einfach diazotirten Safranins nicht identisch war, spricht für meine Auffassung.

Dieses sind die Bedenken, welche mich davon abhielten, theoretische Speculationen weiteren Versuchen vorauszuschicken.

Ich hoffe dass diese Versuche, welche ich mit Hrn. R. Otto gemeinschaftlich unternommen habe, den wahren Sachverhalt aufklären werden, und sehe, so lange durch dieselben noch Resultate zu erhoffen sind, keinen Grund, zu Tautomerien und Pseudoformen Zuflucht zu nehmen, wie es von anderer Seite geschehen ist.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 150.

Wir beabsichtigen vor Allem die Muttersubstanz der Safranine oder ihre Leukoverbindung (vermuthlich $C_6H_4\begin{smallmatrix}NH\\ \\ N\\ C_6H_5\end{smallmatrix}C_6H_4$) auf synthetischem Wege darzustellen, und haben zu diesem Zweck schon eine Anzahl, bis jetzt allerdings vergeblicher, Versuche angestellt. Ferner handelt es sich darum, die Identität oder Nichtidentität der dialkylirten Safranine über allen Zweifel festzustellen.

Schliesslich scheint es gar nicht erwiesen, dass bei der Safraninbildung das zweite Monamin nur mit dem Stickstoff in den Diamidodiphenylaminrest eingreift. Ebenso gut kann, wie ich früher annahm, eine Kerncondensation eintreten. Es bleibt deshalb noch zu untersuchen übrig, ob Monamine mit besetzten Orthostellen, z. B. das Mesidin und das Xylidin $\overset{1}{C}H_3\,\overset{2}{N}H_2\,\overset{3}{C}H_3$ bei der Oxydation mit Diamidodiphenylamin Safranine zu bilden im Stande sind.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

631. Eug. Mentha und K. Heumann: Ueber Cyanazobenzol und *p*-Azobenzolmonocarbonsäure.

(Eingegangen am 29. November.)

Der gute Erfolg der Sandmeyer'schen Methode zur Ersetzung der Amidogruppe des Amidoazobenzols durch Chlor (Diese Berichte XIX, 1686) gab uns Veranlassung, dieselbe Amidogruppe, nach der auch von Sandmeyer aufgefundenen Methode (Diese Berichte XVII, 2650), durch Cyan zu vertauschen, um dann aus dem gebildeten Cyanid durch Verseifung eine Monocarbonsäure des Azobenzols darzustellen.

Wir gingen zur Darstellung eines *p*-Monocyanids des Azobenzols von 40 gr Amidoazobenzolchlorhydrat aus, welche nach den gleichen Verhältnissen wie früher (Diese Berichte XIX, 1687) bei *p*-Monochlorazobenzol angegeben, diazotirt wurden. Die Diazobenzolchloridlösung wurde dann in eine auf 90° gebrachte Lösung von 100 gr krystallisirtem Kupfersulfat und 112 gr 90procentiges Cyankalium in 600 ccm Wasser langsam, unter fortwährendem Schütteln, eintropfen gelassen. Wie bei der Kupferchlorürreaction, erzeugte jeder einfliessende Tropfen der Diazoazobenzolchloridlösung eine lebhafte Stickgasentwickelung und einen anfänglich hellen, schliesslich dunkelbraun werdenden Nie-

derschlag. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und der stark nach Blausäure riechende Niederschlag, nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, auf Thonplatten getrocknet.

Dieser in ziemlich grosser Menge erhaltene Körper stellt eine Mischung von Cyankupfer mit dem gewünschten Cyanid dar, jedoch vermengt mit harzigen Massen. Durch Sublimation erhält man braungelbe Nadeln, welche sich als unreines Paracyanazobenzol erweisen. Ihr Schmelzpunkt ist kein constanter, sondern variirt zwischen 76° und 113°. Aus diesen Nadeln kann man mit Leichtigkeit das reine *p*-Cyanazobenzol durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol erhalten.

Es krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kurzen, braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 100—101°, welche in Wasser unlöslich, in warmem Alkohol leicht, schwerer in kaltem, sehr leicht löslich in Aether und Benzol sind.

Dieses Nitril einer Azobenzolcarbonsäure zeigt an der Luft eine grosse Beständigkeit, und wird durch Kochen mit verdünnten Alkalien mit ziemlich grosser Leichtigkeit in die unten beschriebene Azobenzolmonocarbonsäure, resp. in das entsprechende Alkalisalz derselben übergeführt.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N_3$
C	75.27	75.36 pCt.
H	4.43	4.35 »
N	—	20.29 »

Para-Azobenzolmonocarbonsäure $C_6H_5N=NC_6H_4-COOH$.

Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Carbonsäure ist es von grosser Wichtigkeit, dass das zu verseifende Nitril möglichst rein sei. Ein Verseifungsversuch den wir mit dem rohen Product, d. h. mit dem Gemisch des Cyanazobenzols mit Cyankupfer anstellten, führte zu einer sehr schlechten Ausbeute, da sich dabei Doppelsalze des Cyankupfers mit Cyankalium in ziemlich grosser Quantität bildeten.

Es ist daher rathsam, zuerst ein reines Cyanid darzustellen. Dies geschieht entweder durch Sublimation des Gemisches, oder besser durch mehrmaliges Ausziehen des Nitrils mit warmem Alkohol und Auskrystallisiren des Productes aus diesem Lösungsmittel. Das *p*-Cyanazobenzol wird auf diese Weise in genügender Reinheit in Form einer hellbraunen Krystallmasse erhalten.

Dieselbe wurde dann mit mässig concentrirter Kalilauge versetzt, und nach dreistündigem Kochen war die Verseifung des Nitrils eine vollständige. Bei dieser Operation trat ein ziemlich intensiver Ammoniakgeruch auf und die Lauge färbte sich mehr und mehr braun-

gelb. Es blieb am Ende der Verseifung eine kleine Menge harziger Masse zurück, und nach dem Filtriren der alkalischen Lösung krystallisirte beim Erkalten aus derselben das Kalisalz der Carbonsäure, in Form von glänzenden braungelben Blättchen. Die Flüssigkeit wurde alsdann eingedampft und das erhaltene Kalisalz einige Male aus Wasser umkrystallisirt.

Durch Versetzen der wässrigen Lösung desselben mit Salzsäure, wurde die *p*-Azobenzolmonocarbonsäure in Form graubrauner Flocken gefällt. Das Filtrat war schwach fuchsinroth gefärbt. Dieser als Nebenproduct in Spuren entstandene röthliche Farbstoff wird durch Neutralisiren mit Alkalien gelb und sein Spectrum ist wesentlich verschieden von dem des salzsauren Amidoazobenzols.

Die rohe Carbonsäure wurde nach dem Ausfällen gut gewaschen und nach dem Trocknen in warmem Alkohol aufgenommen, worin sie ziemlich leicht löslich ist. Beim Erkalten der braungefärbten alkoholischen Lösung wurde die reine *p*-Azobenzolmonocarbonsäure in Form von langen, schön diamantglänzenden braunen Prismen erhalten.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_2$
C	68.99	69.03 pCt.
H	4.50	4.42 »
N	—	12.39 »
O	—	14.16 »

Durch ihre prachtvolle Krystallisation, sowie durch ihre Löslichkeit in Alkohol, Aether und warmem Benzol, unterscheidet sich diese Paraazobenzolmonocarbonsäure sehr leicht von der Paraazobenzoldicarbonsäure oder *p*-Azobenzoësäure. Diese von Beilstein und Reichenbach (Ann. Chem. Pharm. 129, 144) aus *p*-Nitrobenzoësäure und Natriumamalgam, sowie von Zinin (Ann. Chem. Pharm. Supplementband 3, 160) aus Nitrobenzil und alkoholischem Kali erhaltene Säure ist, im Gegensatz zu der Monocarbonsäure, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, und stellt ein fleischfarbenes amorphes Pulver dar. Auch die meisten ihrer Salze unterscheiden sich durch ihren Amorphismus von denjenigen der Monocarbonsäure, welche meist krystallisirt sind. Grössere äussere Analogie zeigt die Monocarbonsäure des Azobenzols dagegen mit der Orthoazobenzoësäure von Griess (Diese Berichte X, 1869), die in haarfeinen, dunkelgelben Nadeln krystallisirt. Dieselbe ist auch in Alkohol und Aether löslich, dagegen unlöslich in Benzol. Die Metabenzoësäure, welche Strecker beim Behandeln von *m*-nitrobenzoësaurem Natrium mit Natriumamalgam erhielt (Ann. Chem. Pharm. 129, 134), ist auch, wie die Parasäure, ein sehr wenig lösliches amorphes Pulver und kaum gelblich gefärbt.

Einen bestimmten Schmelzpunkt für die Paraazobenzolmonocarbonsäure konnten wir nicht constatiren, indem über 210° die Verbindung sich dunkel färbte und sich unter steigender Schwärzung zersetzte.

Beim Glühen mit Kalk liefert die Säure eine in langen hellgelben Nadeln sublimirende Substanz, welche ihrem Aussehen und ihrem Schmelzpunkt 170—171° nach höchst wahrscheinlich Azophenylen $C_{12}H_8N_2$ war, ihrer geringen Menge halber doch nicht näher untersucht werden konnte.

Zur Charakterisirung der *p*-Azobenzolmonocarbonsäure wurden noch das Kalium und das Baryumsalz rein dargestellt und analysirt. Kaliumsalz $C_6H_5N:NC_6H_4COOK$. Das reine Salz wurde aus dem rohen Verseifungsproduct des Nitrils der Carbonsäure durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhalten. Es krystallisirt aus demselben in sehr leicht löslichen hellbraungelben krystallwasserfreien Nadeln, die in Alkohol ebenfalls löslich sind.

Die Kaliumbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N_2O_2K$
K	14.33	14.40 pCt.

Baryumsalz $(C_6H_5N:NC_6H_4COO)_2Ba$. Das Baryumsalz wurde durch Fällen einer Kaliumsalzlösung mit Chlorbaryum erhalten. Es krystallisirt in blassen, braungelben, wasserfreien Nadeln, welche in Wasser schwer löslich, dagegen etwas leicht löslich in Alkohol sind.

Die Baryumbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{18}N_4O_4Ba$
Ba	23.38	23.32 pCt.

Durch Ausfällen des Kaliumsalzes mit verschiedenen Salzlösungen, wurden noch einige Salze der *p*-Azobenzolmonocarbonsäure erhalten und untersucht:

Das Ammonium und das Natriumsalz bildet gelblich weisse Nadeln. Das Magnesiumsalz ist weiss, das Bleisalz gelblich, ebenso das Silbersalz; das Ferrisalz dagegen ist bräunlich.

Alle diese Salze scheiden sich — wenn in der erwähnten Weise erhalten — in Form von Krystallniederschlägen aus.

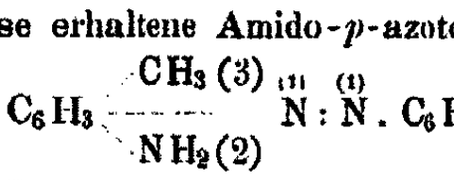
Zürich, techn. chem. Laborat. des Polytechnikums.

632. Eug. Mentha: Ueber Monochlorparaazotoluol.

(Eingegangen am 29. November.)

Im Anschluss an eine von K. Heumann und mir [1]) mitgetheilte Darstellungsweise des *p*-Monochlorazobenzols sei im Folgenden noch die Gewinnung eines chlorirten Azoparatoluols beschrieben.

Angewandt wurde das durch Umlagerung von Diazoamidoparatoluol in geschmolzenem Paratoluidin nach der von Nölting und Witt [2]) angegebenen Weise erhaltene Amido-*p*-azotoluol:



$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\,(3)\\NH_2\,(2)\end{cases}{}^{(1)}\!N:{}^{(1)}\!N\,.\,C_6H_4\,.\,{}^{(4)}\!CH_3\,.$$

4.5 g dieser Base wurden mit 200 g Wasser und 150 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und dazu eine Lösung von 5 g Kupferchlorür in 45 ccm concentrirter Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Erwärmen auf 90° wurde unter Umrühren eine Lösung von 2.5 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser in die Mischung allmählich eingegossen. Jeder Tropfen der Lösung erzeugte eine lebhafte Stickgasentwickelung und die Abscheidung eines schwarzen, harzigen Niederschlages. Dieser wurde alsdann von der graubraunen Lösung abfiltrirt, und ähnlich wie bei der Darstellung des Monochlorazobenzols mit Salzsäure und Natronlauge behandelt, und schliesslich, nach vielfachem Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle, aus Alkohol umkrystallisirt.

Das reine Monochlorazoparatoluol bildet schöne braune Blättchen vom Schmelzpunkt 97°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol, und zeigt in allen seinen übrigen Eigenschaften die grösste Analogie mit dem *p*-Monochlorazobenzol. Wie dieses, bildet es zum Beispiel mit grosser Leichtigkeit mit Schwefelammonium einen weissen Hydrazokörper, sowie mit rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eine analoge Sulfosäure, resp. den Nitrokörper.

Die Ausbeute an reinem, krystallisirtem Chlorazoparatoluol betrug 1 g, d. h. 19 pCt. der Theorie.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2Cl$
C	68.63	68.71 pCt.
H	5.44	5.32 »
N	—	11.45 »
Cl	14.58	14.52 »

[1]) Diese Berichte XIX, 1686.
[2]) Diese Berichte XVII, 77.

Zürich. Techn. chem. Laborat. des Polytechnikums.

633. G. Ciamician und P. Silber: Synthese des Pyrrols.

(Eingegangen am 3. December.)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir gezeigt, dass es leicht gelingt, durch glatte Umsetzungen aus dem Succinimid das Tetrachlorpyrrol zu erhalten, wenn man die erstgenannte Verbindung vorher durch Behandlung mit Chlorgas in das Bichlormaleïnimid verwandelt. Wir wollen daran erinnern, dass man durch Einwirkung von Pentachlorphosphor zunächst ein Perchlorid von der Formel C_4Cl_7N erhält, welches leicht durch Zink und Essigsäure zu Tetrachlorpyrrol reducirt wird.

Zur vollständigen Synthese des Pyrrols sind wir damals nicht gelangt, weil wir nicht sämmtliches Chlor des Tetrachlorpyrrols durch Wassertoff zu ersetzen vermochten.

Vor Kurzem hat sich die Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. eine von Herrn Eduard Hepp ausgearbeitete Methode patentiren lassen, nach welcher Tetrachlor- und Tetrabrompyrrol durch Erhitzen mit der entsprechenden Menge Jodkalium in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler leicht in Tetrajodpyrrol verwandelt werden können.

Durch diese Reaction sind wir veranlasst worden, unsere alten Versuche wiederum aufzunehmen, in der Hoffnung, dass sich das Tetrajodpyrrol leichter würde reduciren lassen. Das ist nun in der That der Fall, Tetrajodpyrrol geht in Kalilauge gelöst beim Erwärmen mit Zinkstaub unter stürmischer Reaction in Pyrrol über, welches durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen werden kann.

Dieselbe Reaction führt beim Tetrachlor- und Tetrabrompyrrol zu schweren, noch Halogen enthaltenden Oelen, deren nähere Untersuchung uns gegenwärtig beschäftigt.

Die Umwandlung des Succinimids in Pyrrol ist hiermit vollständig mit Hilfe einer Reihe glatt verlaufender Reactionen durchgeführt, und es sei uns gestattet, an dieser Stelle die einzelnen Zwischenproducte noch besonders anzuführen:

Succinimid, Bichlormaleïnimid $\begin{matrix} CCl.CO \\ \vdots \\ CCl.CO \end{matrix}>NH$,

Perchlorid des Tetrachlorpyrrols $\begin{matrix} CCl.CCl_2 \\ \vdots \\ CCl_2.CCl \end{matrix}$ N,

Tetrachlorpyrrol, Tetrajodpyrrol, Pyrrol.

Durch diese Synthese wird jedoch kein sicherer Anhaltspunkt geliefert, um die Constitutionsformel des Pyrrols festzustellen, und es sei in dieser Hinsicht auf die folgende Mittheilung verwiesen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2397; XVII, 553.

634. G. Ciamician: Ueber das Verhalten des Methylketols und über die Constitutionsformel des Pyrrols.

(Eingegangen am 3. December.)

Im Anschlusse an die vorhergehende Abhandlung sei es mir gestattet, aus einer noch im Gange befindlichen Untersuchung einiges zu entnehmen, das mir geeignet erscheint, die Beziehungen, welche zwischen Pyrrol- und Indolkörpern bestehen, näher zu beleuchten. Von den zwei üblichen Formeln des Pyrrols lässt nur die eine, die von Baeyer vorgeschlagene, die Beziehungen dieses Körpers zum Indol deutlich hervortreten[1]), allein obwohl schon mehrfach auf diese Beziehungen von verschiedener Seite hingewiesen wurde, so ist doch der experimentelle Beweis dafür noch nicht erbracht worden.

Zwar weisen einige bereits bekannten Eigenschaften des Indols und seiner Derivate auf eine solche Verwandtschaft hin, wie z. B. die Fichtenspahnreaction, die Reduction des Methylketols[2]) zu einer dem Pyrrolidin entsprechenden, secundären Base und auch das von v. Baeyer[3]) beobachtete Verhalten des Indols gegen Essigsäureanhydrid, weil dabei, wie es scheint, ebenso wie beim Pyrrol, zwei verschiedene Producte erhalten werden, wovon das eine ketonartiger Natur sein könnte, allein die bisher beobachteten Thatsachen sind nicht hinreichend, um bei der Wahl zwischen den zwei bekannten Pyrrolformeln entscheidend zu wirken.

Die folgende Ueberlegung scheint mir demnach angethan, die Frage einer definitiven Lösung näher zu bringen. Wenn das Indol wirklich zum Pyrrol in derselben Beziehung steht, wie das Chinolin zum Pyridin, so ist es zu erwarten, dass ebenso wie es möglich ist vom Pyrrol zu Pyridinderivaten zu gelangen, es möglich sein muss aus Indol oder Indolderivaten Chinolinderivate zu erhalten. Dieser Gedanke ist zwar schon vor einigen Jahren in einer von mir in Gemeinschaft mit M. Dennstedt[4]) veröffentlichten Abhandlung ausgesprochen worden, allein die Schwierigkeit der Beschaffung des nöthigen Materials hat sich bis jetzt der experimentellen Prüfung dieser Frage entgegengestellt.

Durch die glänzenden Synthesen, die E. Fischer vor Kurzem veröffentlicht hat, bin ich nun in der Lage, über einige von mir in Gemeinschaft mit Hrn. G. Magnanini angestellten Versuche zu be-

---

[1]) Siehe auch Ciamician, Gazz. Chim. ital. XVI, 46—63 und im Auszuge diese Berichte XIX, 550.

[2]) Diese Berichte XIV, 879.

[3]) Diese Berichte XII, 1314.

[4]) Diese Berichte XV, 1181.

richten. Wir haben zunächst mit dem leichter zugänglichen Methylketol begonnen, werden aber dieselben auch auf andere Indolderivate sowie auf das Indol selbst ausdehnen.

Aus unseren Untersuchungen hat sich ergeben, dass sowohl mit der Chloroformreaction, als auch namentlich durch Erhitzen des Methylketols mit Salzsäure auf 200° Chinolinderivate gebildet werden. Die letzte Reaction entspricht, wie man sieht, der von mir und Dennstedt[1]) zuerst beobachteten Verwandlung des Trimethylpyrrols in eine Pyrindinbase und der unlängst von Dennstedt und Zimmermann[2]) an anderen, am Kohlenstoff alkylirten Pyrrolen gemachten Erfahrungen.

Ich will hier noch bemerken, dass das Methylketol und, obwohl schlechter, auch das Indol alle die für das Pyrrol bekannt gewordenen Farbenreactionen in analoger Weise liefert, so z. B. mit Isatin, Phenanthrenchinon und besonders schön und leicht mit Glyoxal.

Ueber alle diese Verhältnisse soll in Bälde näher berichtet werden, allein schon aus dem bisher Mitgetheilten scheint mir hervorzugehen, dass die lange vermuthete Verwandtschaft zwischen Indol und Pyrrol thatsächlich besteht und es zu erwarten ist, dass dieselbe durch weitere Reactionen immer besser hervortreten wird.

In dieser Hinsicht dürften von dem Verhalten der Indolderivate gegen Säureanhydride interessante Ergebnisse zu erwarten sein.

Roma, Istituto Chimico, 23. November 1886.

---

635. Heinrich Kiliani: Ueber Arabinose.

(Eingegangen am 30. November.)

In mehreren, im Laufe des letzten Jahres erschienenen Abhandlungen[3]) habe ich gezeigt, dass Lävulose und Dextrose sich sehr leicht mit Blausäure zu Cyanhydrinen vereinigen, welche bei geeigneter Behandlung in die gut krystallisirenden Lactone der entsprechenden Carbonsäuren verwandelt werden können; diese lieferten bei der Reduction durch concentrirte Jodwasserstoffsäure Heptolactone bezw. Heptylsäuren, aus deren anderweitig ermittelter Constitution dann be-

[1]) Diese Berichte XIV, 1341.
[2]) Diese Berichte XIX, 2189.
[3]) Diese Berichte XVIII, 3066; XIX, 221, 767, 1128, 1914

stimmte Schlüsse auf die Constitution der als Ausgangsmaterial benutzten Zuckerart gezogen werden konnten. Ich habe jetzt noch mehrere andere Kohlehydrate von der Formel $C_6H_{12}O_6$ nach der gleichen Methode zu untersuchen begonnen und will in der folgenden Abhandlung über die Resultate berichten, welche bisher bei der Arabinose erhalten wurden.

Zur Darstellung dieser Zuckerart benutzt man nach dem Vorgange von Bauer[1]) zweckmässig Kirschgummi[2]); die beste Ausbeute erhielt ich bei Anwendung des nachstehenden Verfahrens:

1 Theil Kirschgummi wird mit 8 Litern zweiprocentiger Schwefelsäure in einer Schale auf dem kochenden Wasserbade unter zeitweisem Ersatze des verdampfenden Wassers 18 Stunden erhitzt. Hierauf neutralisirt man die Lösung durch heiss gesättigtes Barytwasser, verdampft ohne vorherige Filtration unter häufigem Umrühren auf ein kleines Volumen und vermischt den verbleibenden Rückstand in einer Flasche unter beständigem Schütteln mit dem mehrfachen Volumen 96 procentigen Alkohols. Die klar gewordene Lösung wird abgehoben, der grösste Theil des Alkohols durch Destillation entfernt, der Rückstand zum dünnen Syrup verdampft und dieser abermals mit Alkohol geschüttelt. Die erhaltene alkoholische Lösung concentrirt man wieder durch Destillation; sie liefert dann beim Erkalten oder eventuell bei freiwilliger Verdunstung eine starke Krystallisation, von welcher die Hauptmenge der Mutterlauge durch Abgiessen, der Rest durch Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol getrennt wird. Die so gewonnene Krystallmasse ist in der Regel schon rein weiss, nöthigenfalls kann sie leicht durch einmaliges Umkrystallisiren aus der 6—7 fachen Menge Alkohol vom spec. Gewicht 0,825 völlig gereinigt werden. Die Mutterlauge liefert nach weiterer Concentration meist noch 2 Krystallisationen; die letzte Mutterlauge, welche keine Neigung zum Krystallisiren mehr zeigt, schüttelt man nach entsprechender Verdünnung durch Wasser mit Thierkohle, filtrirt, und verdampft zum dünnen Syrup, welcher dann leicht krystallisirt und noch eine beträchtliche Quantität des Zuckers liefert.

Dass der nach diesem Verfahren dargestellte Zucker wirklich Arabinose war, ergab sich 1. aus der Bestimmung des spec. Drehungs-

[1]) Journ. für prakt. Chem. [N. F.] 30, 379; 34, 46.

[2]) Meine frühere Beobachtung (Diese Berichte XI, 2304), wonach arabisches Gummi vorzugsweise Galactose liefert, wurde neuerdings von Muntz (Compt. rend. 102, 624) bestätigt. Selbstverständlich ist es aber unrichtig, wenn Muntz hieraus abermals folgert, dass Arabinose und Galactose identisch seien. Die inzwischen erschienenen Arbeiten von Klason, Scheibler, Lippmann und Conrad, sowie meine eigene, oben mitgetheilte Untersuchung beweisen unzweifelhaft, dass die Arabinose als selbstständige Zuckerart betrachtet werden muss.

vermögens: ich fand $[\alpha]_D = +105.1^0$ (für p = 0.8686, (p + q) = 10.2685, l = 1 dm, d = 1.0344 war $\alpha = +9.2^0$)[1]); 2. aus seinem Verhalten zu Salpetersäure: es entstand keine Spur von Schleimsäure; 3. aus der Oxydation desselben mittelst Brom, wobei die von Bauer zuerst dargestellte Arabonsäure erhalten wurde. Bei letzterem ursprünglich nur zum Zwecke der Identitätsbestimmung angestellten Versuche machte ich jedoch einige Beobachtungen, welche mich zu einem genaueren Studium der Arabonsäure veranlassten, worüber hier zunächst Bericht erstattet werden soll.

Darstellung und Zusammensetzung der Arabonsäure.

20 g des Zuckers wurden in 100 g Wasser gelöst und dazu 40 g Brom gegeben. Bei fleissigem Umschütteln war das flüssige Brom unter fühlbarer Wärmeentwickelung schon nach einer Stunde verschwunden. Das gelöste Brom wurde hierauf durch Erwärmen und die gebildete Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd entfernt, die vom Bromsilber abfiltritre Lösung $^1/_4$ Stunde mit kohlensaurem Kalk gekocht und schliesslich durch Eindampfen concentrirt. Die erkaltete, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit schied innerhalb 12 Stunden eine reichliche Menge von Krystallwarzen, bestehend aus seidenglänzenden Nadeln bezw. kleine Prismen ab. Die Analyse des einmal aus heissem Wasser umkrystallisirten lufttrockenen Salzes ergab 8.7 pCt. Calcium und 18.9 pCt. Krystallwasser, während Bauer in seinem arabonsauren Kalk 8.8 pCt. Calcium und 19.1 pCt. Wasser fand. Ueber die Identität des von mir dargestellten Salzes mit dem Präparate Bauer's kann sonach kein Zweifel bestehen und der von mir verarbeitete Zucker muss Arabinose gewesen sein. Da aber die angeführten Zahlen sehr schlecht harmoniren mit der Formel $(C_6H_9O_6)_2Ca + 6H_2O$, welche nach Bauer jenem Salze zukommen soll, hielt ich es für angezeigt, eine vollständige Analyse der Verbindung durchzuführen, zumal da a priori gegen die Richtigkeit der Bauer'schen Arabonsäureformel dieselben Gründe geltend gemacht werden können, welche mich früher[2]) zu einer Revision der älteren Galactonsäureformel bewogen. Ich erhielt folgende Resultate bei der Analyse des lufttrockenen Salzes:

I. 0.4714 g verloren bei einstündigem Erhitzen auf 100° 0.876 g Wasser.

II. 0.5004 g verloren innerhalb 2 Stunden bei 100° unter sehr schwacher Gelbfärbung 0.0945 g Wasser.

III. 0.2396 g lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und Kaliumbichromat 0.2309 g Kohlensäure und 0.135 g Wasser.

---

[1]) Scheibler (Diese Berichte XVII, 1731) fand $[\alpha]_D = 104{,}4^0$.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1551.

IV. 0.2882 g lieferten 0.2787 g Kohlensäure und 0.1638 g Wasser.
V. 0.3127 g hinterliessen beim Glühen [1]) 0.0384 g Calciumoxyd.

Berechnet man aus diesen Zahlen zunächst das Verhältniss von Kohlenstoff zu Calcium, so ergiebt sich, dass in dem Salze auf 1 Atom Calcium nicht 12, sondern 10 Atome Kohlenstoff treffen; hieraus folgt weiter, dass das Molekül der Arabonsäure nur 5 Kohlenstoffatome enthält, und in der That entsprechen die von mir gefundenen Zahlen wie auch die Daten Bauer's (letztere allerdings mit Ausnahme des Kohlenstoffs) am besten der Formel $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber. für $(C_6H_9O_6)_2Ca + 6H_2O$	Ber. für $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$
C	28.6	26.09
H	5.9	6.09
Ca	7.9	8.69
H_2O	21.5	19.56

	Gefunden von Kiliani:					Gefunden von Bauer:
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	—	—	26.25	26.37	—	28.2 pCt.
H	—	—	6.26	6.31	—	— »
Ca	—	—	—	—	8.6	8.7 u. 8.82 pCt.
H_2O	18.58	18.88 [2])	—	—	—	19.1 pCt.

Demnach müsste die Arabonsäure eine Tetroxyvaleriansäure, $C_5H_{10}O_6$, sein, zu welcher Formel aber die von Bauer mitgetheilten Analysen der freien Säure absolut nicht passen. Ich glaube jedoch nicht fehl zu greifen, wenn ich annehme, dass die von ihm analysirten Krystalle nicht die freie Säure, sondern deren Lacton repräsentirten. Dieses müsste die Formel $C_5H_8O_5$ besitzen, und hiermit stimmen Bauer's Analysen ebensogut überein, wie mit der von ihm aufgestellten Formel $C_6H_{10}O_6$:

	Berechnet für $C_6H_{10}O_6$	Berechnet für $C_5H_8O_5$	Gefunden
C	40.45	40.54	40.06 u. 40.15 pCt.
H	5.61	5.40	5.99 u. 5.89 »

Leider konnte ich bisher den Syrup, welchen man beim Eindampfen einer Arabonsäurelösung erhält, nicht zum Krystallisiren bringen, also auch nicht untersuchen, ob die Krystalle die Eigenschaften eines Lactons besitzen. Dagegen fand ich in der Analyse

[1]) Das Salz bläht sich beim directen Erhitzen ausserordentlich stark auf; deshalb wurde es vorher durch Oxalsäure zersetzt. S. diese Berichte XIX, 229.

[2]) Dass bei Salzen derartiger Säuren die letzten Reste des Krystallwassers nur schwer völlig entfernt werden können ohne gleichzeitige partielle Zersetzung des Salzes, ist eine bekannte Thatsache.

des Baryumsalzes eine weitere Stütze für die Richtigkeit der von mir gegebenen Arabonsäureformel. Kocht man die Lösung der Arabonsäure ca. eine Viertelstunde mit kohlensaurem Baryum und verdampft dann zum Syrup, so erstarrt dieser beim Erkalten sofort zu einer strahligen Krystallmasse. Reiner erhält man das Salz, wenn dessen concentrirte wässrige Lösung tropfenweise mit Alkohol vermischt wird, bis gerade eine ganz schwache bleibende Trübung entsteht. Eine solche Lösung verwandelt sich nach kurzem Stehen, ganz besonders leicht beim Reiben der Gefässwand in einen Krystallbrei, welcher nach der mikroskopischen Untersuchung aus farblosen, länglichen, vielfach mit einander verwachsenen Tafeln besteht. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° kein Wasser.

0.1849 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz lieferten 0.0777 kohlensaures Baryum.

	Berechnet für $(C_6H_9O_6)_2Ba$	Berechnet für $(C_5H_9O_6)_2Ba$	Gefunden
Ba	27.90	29.33	29.15 pCt.

Auf Grund dieser Resultate muss man wohl annehmen, dass die Arabonsäure keine Tetroxycapronsäure, sondern eine Tetroxyvaleriansäure ist. Erweist sich diese Auffassung als richtig, was die im Gange befindlichen Reductionsversuche jedenfalls sicher stellen werden, so darf man man daraus sofort folgern, dass die Arabinose ein α-Keton ist, dessen Molekül durch das Brom quantitativ gespalten wird unter Bildung von Arabonsäure einerseits und Kohlensäure oder Ameisensäure andererseits. Die Entstehung der letzteren Säure bei jenem Oxydationsprocesse habe ich übrigens schon experimentell nachgewiesen.

Einwirkung von Blausäure auf Arabinose.

1 Theil Arabinose wurde mit 1 Theil Wasser im kochenden Wasserbade erhitzt, bis eine völlig klare Lösung entstanden war. Diese vermischte ich nach dem Erkalten mit der äquivalenten Menge einer 60—70 procentigen Blausäure und liess den die Mischung enthaltenden, luftdicht verschlossenen Kolben in einem Gefässe mit Wasser bei Zimmertemperatur stehen. Nach ca. 8 Tagen färbte sich die Lösung gelb, und bald darauf begann die Abscheidung eines weissen Krystallmehls. Als nach einigen Stunden eine Zunahme dieser Krystallisation nicht mehr zu bemerken war, verdünnte ich mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und trennte die Krystalle von der Lösung durch Absaugen und Aufstreichen auf Thonplatten.

a) Krystalle. Dieselben erscheinen unter dem Mikroskope als sehr feine Nädelchen; sie sind unlöslich in starkem Alkohol und in Aether, sehr schwer löslich in kaltem, leicht löslich dagegen in war-

mem Wasser; beim Kochen derselben mit Wasser entwickelt sich Ammoniak. Von kalter verdünnter Salzsäure wird die Substanz kaum mehr gelöst als von Wasser, reichlich dagegen von heisser Salzsäure; eine solche Lösung giebt mit Platinchlorid einen starken Niederschlag von Platinsalmiak. Aetzende Alkalien entwickeln in der Kälte nur Spuren, beim Erwärmen aber grosse Mengen von Ammoniak; Fehling's Lösung wird durch die Substanz nicht reducirt. Die angeführten Eigenschaften, sowie die nachstehende Analyse des einmal aus warmem Wasser umkrystallisirten Körpers charakterisiren denselben als das Amid der Arabinosecarbonsäure:

0.2945 g der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle lieferten 0.3996 g Kohlensäure und 0.1827 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{15}O_7N$	Gefunden
C	37.33	37.00 pCt.
H	6.66	6.89 »

Erhitzt man das Amid im Capillarröhrchen, so beginnt es sich bei ca. 130° gelb zu färben und bei 160° erfolgt völlige Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung.

Behufs Ueberführung des Amids in die entsprechende Carbonsäure löste ich dasselbe in der äquivalenten Menge heissen Barytwassers, verdampfte bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches und fällt endlich das Baryum genau durch Schwefelsäure aus. Hierbei muss man zum Schlusse einige Tropfen Salzsäure zusetzen, um ein klares Filtrat zu erhalten, welches nach entsprechender Concentration sehr leicht zu einer fasrigen Krystallmasse erstarrt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die in Wasser leicht, in Alkohol dagegen sehr schwer lösliche Substanz in Form von farblosen, stark glänzenden Nadeln oder sehr dünnen Prismen, welche neutrale Reaction zeigen und die Formel $C_7H_{12}O_7$ besitzen, also das Lacton der Arabinosecarbonsäure repräsentiren.

0.2323 g des über Schwefelsäure getrockneten Lactons lieferten 0.3439 g Kohlensäure und 0.1172 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_{12}O_7$	Gefunden
C	40.38	40.41 pCt.
H	5.77	5.60 »

Beim Erhitzen im Capillarröhrchen erweicht das Lacton allmählich zwischen 145 und 150°; bei der Bestimmung des Drehungsvermögens fand ich $[\alpha]_D = -54.8^0$ (für $p = 0.9434$, $(p = q) = 10.2759$, $d = 1.0329$, $l = 1$ dm war $\alpha = -5.2^0$). Auf Grund dieser beiden Eigenschaften könnte nun die Identität der neuen Verbindung mit dem Lacton der Dextrosecarbonsäure vermuthet werden, da das letztere zwischen 145 und 148° erweicht und das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -55.3^0$ zeigt. Die beiden Körper sind aber keineswegs identisch; denn während man das Lacton der Dextrosecarbonsäure ohne jede

Schwierigkeit in grossen, derben Krystallen erhalten kann, gelang es bei dem Lacton der Arabinosecarbonsäure nur mit Mühe, Krystalle zu gewinnen, welche wenigstens eine theilweise krystallographische Messung gestatteten. Ich verdanke Herrn Prof. Haushofer in dieser Beziehung nachstehende Mittheilung:

»Das Lacton der Arabinosecarbonsäure erscheint in sehr kleinen Prismen, welche dem rhombischen System angehören und durch einen Prismenwinkel von 76° 46′ charakterisirt sind. Dazu findet sich stets ein verticales Flächenpaar, welches den spitzen Prismenwinkel abstumpft und mit den anliegenden Prismenflächen Winkel von 128° 23 bildet. Die Enden sind so unvollkommen ausgebildet, dass Messungen nicht vorgenommen werden konnten; doch scheint vorherrschend ein Doma der brachydiagonalen Reihe aufzutreten, dessen Winkel an der Polkante etwa 141° 30′ misst.«

Ausserdem habe ich bereits festgestellt, dass die Arabinosecarbonsäure bei der Reduction durch Jodwasserstoff in nahezu quantitativer Ausbeute ein Lacton, aber keine normale Heptylsäure liefert, durch welche Thatsache die Verschiedenheit der beiden Carbonsäuren völlig ausser Zweifel gestellt wird.

Durch 1/4 stündiges Kochen mit Metallcarbonaten wird das Lacton der Arabinosocarbonsäure vollständig in das entsprechende Salz verwandelt. Untersucht wurden bisher das Kalk- und Barytsalz; beide sind amorph, die concentrirte Lösung des Kalksalzes gelatinirt leicht.

0.3267g des bei 100° getrockneten Kalksalzes lieferten 0.0368g Calciumoxyd.

	Ber. für $(C_7H_{13}O_8)_2Ca$	Gefunden
CaO	11.43	11.26 pCt

b) Lösung. Die von dem Amid der Arabinosecarbonsäure abfiltrirte Flüssigkeit enthält in der Hauptsache das Ammonsalz dieser Säure. Dieselbe wurde mit überschüssigem Barytwasser versetzt und bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches eingedampft, wobei sie sich roth färbte. Nach Entfernung des Baryums durch Schwefelsäure brachte ich die Lösung zur Syrupconsistenz und fügte eine Spur des aus dem Amid gewonnenen krystallisirten Lactons hinzu. In kurzer Zeit bildete sich eine reichliche Krystallisation, welche durch Absaugen und Auswaschen mittelst tropfenweisen Zusatzes von Alkohol sofort weiss erhalten wurde. Die Krystalle erwiesen sich in jeder Beziehung als identisch mit dem oben beschriebenen Lacton der Arabinosecarbonsäure. Bei späteren Darstellungen dieses Körpers wurde dann die Trennung des Amides von der Lösung als überflüssig ganz unterlassen, das Reactionsgemisch vielmehr einfach direct durch Barytwasser zersetzt u. s. w.

Mit der Untersuchung der Reductionsproducte der Arabonsäure wie auch der Arabinosocarbonsäure bin ich eben beschäftigt und hoffe, dass die Eigenschaften der dabei zu erwartenden Valeriansäure bezw. Heptylsäure sicheren Aufschluss über die Constitution der Arabinose geben werden.

München, den 27. November 1886.

636. Eug. Bamberger und M. Philip: Ueber das Pyren.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

[III. Mittheilung.]

(Eingegangen am 3. December.)

Durch Oxydation der Pyrensäure entsteht — wie wir vor kurzem[1]) mitgetheilt haben — eine Säure $C_{14}H_8O_8$, welche durch Bestimmung der Basicität und durch das Verhalten gegen glühendes Calciumhydrat als Tetracarbonsäure des Naphtalins erkannt wurde.

Bei Oxydation grösserer Substanzmengen gelang es uns, neben dieser ein zweites Oxydationsproduct aufzufinden, welches die Säure in so minimalen Quantitäten begleitet, dass wir unsere Untersuchung auf wenige qualitative Reactionen beschränken mussten. Es stellt lange, orangerothe glasglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 191° dar, welche bereits gegen 200° sublimiren und dadurch von der Naphtalintetracarbonsäure trennbar sind. Löslichkeitsverhältnisse, Farbe, Krystallhabitus, Schmelzpunkt, ferner die stark ausgesprochene Acidität — der Körper vermag die Carbonate der alkalischen Erden zu zersetzen — alle diese Eigenschaften stimmen so genau mit denjenigen des α-Oxynaphtochinons überein, dass wir anfangs geneigt waren, beide Substanzen für identisch zu halten, bis uns ein directer Vergleich[2]) vom Gegentheil überzeugte. Näheres über die Natur dieses Oxydationsproducts festzustellen, war bei den Spuren, über die wir verfügten, leider nicht möglich.

Die Frage nach der Constitution des Pyrens ist auf's innigste verknüpft mit derjenigen nach der Gruppirung der vier Carboxylgruppen

[1]) Diese Berichte XIX, 1995.

[2]) Hrn. Prof. Liebermann bin ich für Uebersendung einer Probe von α-Oxynaphtochinon zu wärmsten Dank verpflichtet. Bamberger.

im Molekül der Naphtalintetracarbonsäure; zur Lösung der ersteren musste zuvor die zweite beantwortet sein.

Dass sich in dieser Säure zwei Carboxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden, lässt sich leicht mit Hülfe der Fluoresceïnreaction nachweisen, welche derjenigen der Phtalsäure sowohl in Bezug auf Farbennüance als Intensität zum Verwechseln ähnlich ist; dies Resultat war vorauszusehen: denn, da wir in der Pyrensäure bereits die Orthostellung der Säuregruppen erkannt hatten, mussten wir erwarten, dem nämlichen Paar auch in der durch Oxydation daraus hervorgehenden Naphtalintetracarbonsäure wieder zu begegnen.

Naphtalintetracarbonsäuredianhydrid.

Aus dem Verhalten der letzteren beim Erhitzen ergiebt sich, dass sie neben dem ersten noch ein zweites Paar in Orthostellung befindlicher Carboxyle enthält. Erwärmt man sie langsam auf 150°—170°, so spalten sich zwei Moleküle Wasser ab und der Rückstand stellt reines Naphtalintetracarbonsäuredianhydrid $C_{10}H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O\quad\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$ dar, welches sich quantitativ bildet, wie die Bestimmung des entweichenden Wassers sowohl wie die Analyse des Rückstandes übereinstimmend bewies. Der nämliche Erfolg wird durch einfaches Umkrystallisiren aus Eisessig oder durch Erhitzen mit Salpetersäure (spec. Gewicht 1.43) auf 150° erzielt. Dass hier eine doppelte Anhydridbildung — und nicht etwa Verlust von Krystallwasser — Ursache der Gewichtsabnahme ist, geht aus der Zusammensetzung des aus dem Anhydrid bereiteten Silber- und Baryumsalzes hervor.

Das Dianhydrid verändert sich bei stärkerem Erhitzen nicht mehr, selbst wenn man es bis 300° steigert; bei noch höherer Temperatur sublimiren glasglänzende, zollange Nadeln, welche die Fluoresceïnreaction in ausgezeichneter Weise geben.

Aus Eisessig scheidet es sich in weissen, glänzenden Nadeln ab, welche von Sodalösung — im Gegensatz zum Hydrat — nur träge aufgenommen werden.

Anders ist das Verhalten der Naphtalintetracarbonsäure bei schnellem Erhitzen auf 200—250°; senkt man sie plötzlich in ein auf dieser Temperatur gehaltenes Oelbad, so entweicht zwar ebenfalls Wasser unter Bildung des Dianhydrids, demselben mischt sich aber Kohlensäure bei unter gleichzeitiger Entstehung niederer Carbonsäuren des Naphtalins. Wir haben uns durch die Analyse der aus dem Rückstand dargestellten Silbersalze ein ungefähres Bild von dem Verlauf der schnell erfolgenden Zersetzung zu machen gesucht und so

gefunden, dass etwa die Hälfte der Substanz in das Dianhydrid übergeht — wenn vorausgesetzt wird, dass der Kohlensäureverlust, den der Rest erleidet, nicht weiter geht, als bis zur Bildung von Naphtalintricarbonsäure, an deren Isolirung bei den winzigen Materialmengen nicht zu denken war. Das quantitative Verhältniss beider Processe wird natürlich von der besonderen Anordnung der Versuchsbedingungen in hohem Maasse abhängig sein.

Naphtalintetracarbonsäurediimid.

Die Anwesenheit zweier Orthocarboxylpaare lässt sich ferner an der äusserst leicht erfolgenden Bildung des Diimids erkennen, welchem auf Grund der Analyse die Formel $C_{10}H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$ zu geben ist.

Man braucht das Dianhydrid nur mit Ammoniak zu übergiessen, um die anfangs entstehende Lösung zuerst eine gelbe Trübung, nach kurzem aber flimmernde, sich schnell zu Boden setzende Blättchen abscheiden zu sehen, welche sich unter dem Mikroskop in ein Aggregat theils büschelförmig verzweigter Nädelchen, theils kreuzförmig durcheinander gewachsener, dickerer Prismen auflösen lassen.

Naphtalintetracarbonsäurediimid ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, verändert selbst bei 270° weder Aggregatzustand noch Farbe und giebt höher erhitzt ein Sublimat gelblicher, glänzender Nadeln.

Folgende Reaction, welche wegen der leichten Bildung des Diimids aus dem Dianhydrid auch zum Nachweis geringer Mengen Naphtalintetracarbonsäure dienen kann, ist ebenso charakteristisch wie empfindlich: erwärmt man das Imid mit ziemlich concentrirter Natronlauge, so färbt es sich citronengelb, wird aber auf Zusatz von Säuren — selbst Kohlensäure — sofort wieder weiss; die gelbe Farbe verschwindet auch durch Kochen mit Wasser, sogar durch längeres Liegen an feuchter Luft. Die Ursache dieses Farbenwechsels erkannten wir in der leichten Zersetzbarkeit des Naphtalintetracarbonsäurediimidnatriums, welches — der gelbe Körper ist in der That nichts anderes als dieses Salz — nicht allein durch Säuren, sondern schon durch Wasser in das weisse Diimid zurückgeführt wird. Das Natriumsalz kann in Form glänzender citronengelber Nädelchen erhalten werden, wenn man die Lösung des Diimids in siedendem, mit wenigen Tropfen Natronlauge versetztem Wasser erkalten lässt. —

Aus der Bildung des Dianhydrids und Diimids folgt die Orthostellung zweier Carboxylpaare in der Naphtalintetracarbonsäure; dieselbe darf daher jetzt als $C_{10}H_4\begin{matrix}CO_2H(1)\\CO_2H(2)\\CO_2H(1)\\CO_2H(2)\end{matrix}$ formulirt werden. Um den

Molecularbau des Pyrens zu erkennen, muss aber zur relativen Ortsbestimmung jener vier Säuregruppen — eine Aufgabe, die im Vorigen gelöst ist — noch die absolute hinzutreten. Da ein Vergleich mit bekannten und bezüglich ihrer Stellung untersuchten Säuren auf diesem Gebiet ausgeschlossen war, so wählten wir, unser Ziel zu erreichen, den analytischen Weg, da der synthetische voraussichtlich erhebliche Schwierigkeiten darbot, ohne dabei sicheren Erfolg zu verbürgen.

Der Abbau der Naphtalintetracarbonsäure, welcher zu Polycarbonsäuren des Benzols und damit zur sicheren Erledigung unserer Stellungsfrage hätte führen müssen, wollte auf keine Weise gelingen; gleichviel, in welcher Weise wir die Wahl des Oxydationsmittels sowohl wie die Art der Temperatur-, Concentrations- und Mengenverhältnisse variirten, wir konnten nie ein greifbares Abbauproduct fixiren; ein Theil der Substanz verbrannte zu Kohlensäure und Wasser, ein anderer ging unverändert aus der Oxydation hervor.

Wir entschlossen uns daher, einen indirecten Weg zu betreten, welcher auch zum gewünschten Ziele führte. Die Ueberlegung, die uns dabei leitete, war die folgende:

Wie die Pyrensäure durch Kaliumpermanganat in eine Tetracarbonsäure des Naphtalins umgewandelt wird, so muss das bereits früher erwähnte Pyrenketon, falls es wirklich durch Abspaltung zweier Moleküle Kohlensäure aus der Pyrensäure hervorgeht, auf analoge Weise in eine Dicarbonsäure des Naphtalins überführbar sein. Traf diese Voraussetzung zu, so befanden wir uns nun — denn die Naphtalindicarbonsäuren sind in grösserer Anzahl bekannt — auf bekanntem und durchforschtem Boden, auf welchem ein Vergleich mit früher dargestellten Säuren und damit die Ortsbestimmung zweier Carboxyle in der Naphtalintetracarbonsäure ermöglicht war.

Pyrenketon.

Es war daher in erster Linie geboten, die Formel des Pyrenketons und seine Entstehungsweise aus der Pyrensäure mit voller Sicherheit festzustellen. Die seit unserer letzten Mittheilung vervollkommnete Methode der Darstellung und Reinigung, auf welche wir in der ausführlichen Abhandlung näher eingehen werden, setzte uns in den Besitz genügend grosser Substanzmengen, um die bereits früher ausgesprochene Vermuthung in Bezug auf seine Formel und Bildungsgleichung zur Gewissheit zu erheben. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{13}H_8O$; seine Beziehung zur Pyrensäure stellt folgende Gleichung dar:

$$C_{12}H_6(CO)\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = C_{12}H_8(CO) + 2CO_2.$$

Pyrenketon bildet — aus Alkohol krystallisirt — goldgelbe, atlasglänzende Tafeln von unregelmässiger Begrenzung, welche bei

142° schmelzen. Seine Verbindung mit Natriumbisulfit ist schon früher erwähnt worden. Zink und Salzsäure reducirt es zu einem farblosen Product, jedenfalls dem entsprechenden secundären Alkohol $C_{16}H_8(CHOH)$.

Die

Oxydation des Pyrenketons

führte zu dem erwarteten Ziel; wendet man es in amorpher und daher leicht angreifbarer Form an, so verwandelt es sich unter der oxydirenden Wirkung des Kaliumpermanganats fast quantitativ in eine in weissen glänzenden Nadeln krystallisirende, zweibasische Säure $C_{10}H_6\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$ um, welche beim Erhitzen mit Calciumhydrat in Kohlensäure und Naphtalin gespalten wird, bei 265° schmilzt, ein sehr charakteristisches Imid liefert, die Fluoresceinreaction genau wie Phtalsäure giebt, kurz sich in jeder Beziehung mit der von Behr und van Dorp[1]) aus Acenaphten erhaltenen Naphtalsäure identisch zeigt. Bei der Wichtigkeit der Identitätsfrage haben wir auch die Zusammensetzung des in glänzenden, silberweissen Blättchen krystallisirenden Baryumsalzes ermittelt, welche genau — wie die genannten Forscher es angeben — der Formel $C_{10}H_6\begin{cases}COO\\COO\end{cases}Ba + H_2O$ entsprach.

Die Frage nach der Stellung zweier Carboxyle im Molekül der Naphtalintetracarbonsäure ist damit zusammengefallen mit derjenigen nach der Stellung der Säuregruppen in der Naphtalsäure; letztere zu entscheiden, ist also die nothwendige Voraussetzung zur Ermittelung der Constitution des Pyrens.

Bei kritischer Durchsicht der Litteratur zeigt sich nun das experimentelle Material zur Bestimmung der Carboxylstellung in der Naphtalsäure durchaus unzureichend; wir sahen uns deshalb genöthigt, diese Frage zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung zu machen, über deren Resultate wir bald berichten zu können hoffen.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 172, 266.

637. Th. Elkan: Ueber die isomeren Aldehydophenoxyessigsäuren.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die zuerst von Heintz,[1]) dann von P. Giacosa[2]) und P. Fritzsche[3]) beschriebene Methode der Einführung des Essigsäurerestes in das Phenol durch Monochloressigsäure und Natronlauge lässt sich auch auf Oxyaldehyde anwenden. Während so A. Rössing[4]) aus dem Salicylaldehyd die *o*-Aldehydophenoxyessigsäure darstellte, unternahm ich es, auf Veranlassung des Hrn. Prof. F. Tiemann, zur weiteren Charakterisirung dieser reactionsfähigen Körperklasse auch die dem Para- und Metaoxybenzaldehyd entsprechenden Aldehydsäuren zu untersuchen.

p-Aldehydophenoxyessigsäure,

$C_6H_4\,.\,(\overset{1}{C}HO)(O\overset{4}{C}H_2\,.\,COOH)$.

Diese Verbindung entsteht durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von *p*-Oxybenzaldehyd und Monochloressigsäure auf dem Wasserbade in einer Silberschale, indem man dem Gemisch bis zur alkalischen Reaction Natronlauge hinzufügt. Wenn die Masse zu erstarren beginnt, giebt man zweckmässig noch einen kleinen Ueberschuss von Chloressigsäure hinzu, sorgt, dass die Lösung stets alkalisch bleibt, nimmt nochmals mit Wasser auf und verdampft schliesslich unter stetem Umrühren bis zur vollständigen Trockne. Hierauf löst man in warmem Wasser, fällt nach dem Erkalten mit Salzsäure und reinigt die entstandene, schwach gelb gefärbte Aldehydsäure, indem man sie, in heissem Wasser gelöst, mit überschüssigem Calciumcarbonat versetzt, kocht, und heiss abfiltrirt. Aus dem vollständig erkalteten Filtrat kann man durch Schütteln mit Aether den nicht angegriffenen Rest des Paroxybenzaldehydes ausziehen. Aus der Lösung des Calciumsalzes wird durch Ansäuren mit Salzsäure die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure gewonnen. Dieselbe krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, bei 198° schmelzenden Blättchen. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	60.00	60.03	59.85
H_8	8	4.44	4.94	4.68
O_4	64	35.56	—	—
	180	100.00.		

[1]) Heintz, Pogg. Ann. CIX, 489.
[2]) Giacosa, Journal für prakt. Chem. (2) XIX, 396.
[3]) Fritzsche, Journal für prakt. Chem. (2) XX, 267.
[4]) Rössing, diese Berichte XVII, 2990.

Die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure zeigt deutlich aldehydartige Eigenschaften. Die farblose Lösung von Rosanilin in wässeriger schwefliger Säure wird durch ihre wässrige Lösung sowie durch die ihrer Salze sofort geröthet, mit Natriumbisulfit verbindet sich die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure zu einer schwerlöslichen, krystallisirten Doppelverbindung. Auf Zusatz von Diazobenzolsulfonsäure und etwas Natriumamalgam färbt sich die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure roth; sie ist im Stande, ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung zu reduciren.

Die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform, am besten in Eisessig. In ihrer mit Ammoniak genau neutralisirten wässerigen Lösung (Concentration 1 : 50) erzeugt Baryumchlorid einen schwer löslichen Niederschlag, während Calcium- und Magnesiumsalze Fällungen nicht hervorrufen. Bleiacetat giebt einen weissen, Eisenchlorid einen braunen, in Säuren mit rothbrauner Farbe löslichen Niederschlag. Silbernitrat lässt ein weisses Salz ausfallen. Dasselbe kann bei vorsichtigem Umkrystallisiren aus viel warmem Wasser in schönen Nadeln gewonnen werden, welche sich erst nach einiger Zeit bräunen. Eine Silberbestimmung in demselben ergab:

	Ber. für $C_9H_7O_4Ag$	Gefunden
Ag	37.63	37.56 pCt.

Bromwasser erzeugt in Lösungen der *p*-Aldehydophenoxyessigsäure einen weissen Niederschlag, welcher sich nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in fein verzweigten Nadeln von wolligem Aussehen abscheidet. Der Körper schmilzt bei 185°, eine Brombestimmung liess denselben als eine einfach gebromte *p*-Aldehydophenoxyessigsäure erkennen.

Brombestimmung:

	Ber. für $C_9H_7O_4Br$	Gefunden
Br	30.89	30.93 pCt.

Durch Einleiten trocknen Salzsäuregases in die alkoholische Lösung der *p*-Aldehydophenoxyessigsäure erhält man den Aethyläther derselben; dieser bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als Oel zurück, welches nach dem Auswaschen mit sehr verdünnter Natronlauge zu Krystallen erstarrt. Schon um 100° beginnen diese sich zu zersetzen, während sie erst bei 155° völlig niederschmelzen. Die Elementaranalyse gab für den *p*-Aldehydophenoxyessigsäureäthyläther die Werthe:

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	63.46	63.09
H_{12}	12	5.77	5.94
O_4	64	30.77	—
	208	100.00.	

m-Aldehydophenoxyessigsäure,

$C_6H_4.(\overset{1}{C}HO).(O\overset{2}{C}H_2.\overset{3}{C}O_2H)$.

Die Bildung dieser Säure geht in einer, der eben beschriebenen vollkommen analogen Weise vor sich. Zu dem Zwecke wurde *m*-Oxybenzaldehyd, den ich mir aus Benzaldehyd nach der Vorschrift von Tiemann und Ludwig[1]) rein dargestellt hatte, wie oben angegeben mit Monochloressigsäure und Natronlauge behandelt. Es resultirte eine Säure, die aus warmem Wasser in feinen bei 148° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Die Elementaranalyse ergab:

		Berechnet	Gefunden
C_9	108	60.00	59.78
H_8	8	4.44	4.51
O_4	64	35.56	—
	180	100.00.	

Die *m*-Aldehydophenoxyessigsäure zeigt deutlich die gleichen Aldehydreactionen, die an ihrer oben beschriebenen Isomeren beobachtet worden sind. Von den angegebenen Lösungsmitteln wird sie etwas leichter aufgenommen als die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure, von welcher sie sich durch ein leicht lösliches Baryumsalz unterscheidet. Eine Analyse des weissen, bei vorsichtigem Auflösen in warmem Wasser gut krystallisirenden Silbersalzes ergab:

	Ber. für $C_9H_7O_4Ag$	Gefunden
Ag	37.63	37.40 pCt.

Durch Bromwasser entsteht in der concentrirten Lösung der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure ein weisser Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser glänzende, bei 154° schmelzende Blättchen bildet. Eine Brombestimmung liess denselben als einfach gebromte Säure erkennen.

Der durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure gewonnene Aethyläther derselben bleibt nach dem Verdunsten des Alkohols als Oel zurück. Nach längerem Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe erstarrt dieses jedoch und schmilzt dann erst gegen 120° wieder. Der *m*-Aldehydophenoxyessigsäureäthyläther wurde durch die Elementaranalyse identificirt:

		Berechnet	Gefunden
C_{11}	132	63.46	63.15
H_{12}	12	5.77	6.02
O_4	64	30.77	—
	208	100.00.	

[1]) Diese Berichte XV, 2044.

Durch die Einwirkung oxydirender Agentien gehen die beschriebenen Aldehydsäuren in die entsprechenden Dicarbonsäuren über.

Phenoxyessigsäure-*p*-carbonsäure,

$C_6H_4.(\overset{1}{C}OOH)(OCH_2.\overset{4}{C}OOH)$.

Während im völlig reinen und trocknen Zustande die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure sehr beständig ist, oxydirt sie sich allmählich, wenn man sie feucht an der Luft liegen lässt. Diese Oxydation geht glatt von Statten, wenn man zu der alkalischen wässerigen Lösung der Aldehydsäure die berechnete Menge Kaliumpermanganat in starker Verdünnung hinzufügt und kurze Zeit gelinde erwärmt. Aus der vom gebildeten Manganhydroxyd abfiltrirten Lösung fällt Salzsäure die neue Säure, die man aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Phenoxyessigsäure-*p*-carbonsäure bildet weisse Nadeln, welche bei 278° schmelzen. Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C_9	180	55.10	55.08	54.91
H_8	8	4.08	4.48	4.31
O_5	80	40.82	—	—
	196	100.00.		

Die Phenoxyessigsäure-*p*-carbonsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwerer in Benzol, Chloroform und Ligroin. In ihrer mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung (Conc. 1 : 50) entsteht auf Zusatz von Calcium- oder Baryumsalzen keine Fällung; Kupfersulfat verursacht einen hellblauen, Bleiacetat einen weissen, Eisenchlorid einen gelbbraunen Niederschlag. Das auf Zusatz von Silbernitrat ausfallende, neutrale weisse Silbersalz ist schwerlöslich und die Analyse desselben bestätigte die Zweiwerthigkeit der erhaltenen Säure.

Silberbestimmung:

Ber. für $C_9H_6O_5Ag_2$		Gefunden
Ag	52.68	52.60 pCt.

Phenoxyessigsäure-*m*-carbonsäure,

$C_6H_4(\overset{1}{C}OOH).(OCH_2.\overset{3}{C}OOH)$.

In gleicher Weise gewinnt man aus der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure die ihr entsprechende Dicarbonsäure in weissen, bei 206° schmelzenden Krystallnadeln, deren Elementaranalyse folgende Zahlen ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	55.10	54.48	55.06
H_8	8	4.08	4.29	4.30
O_5	80	40.82	—	—
	196	100.00.		

Die Phenoxyessigsäure-*m*-carbonsäure zeigt den oben genannten Lösungsmitteln und Reagentien gegenüber ein der isomeren Paraverbindung vollkommen analoges Verhalten. Sie ist eine starke Säure, zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus und liefert gut krystallisirende Salze, von denen das neutrale Silbersalz analysirt wurde.

Silberbestimmung:

Ber. für $C_9H_6O_5Ag_2$	Gefunden
Ag 52.68	52.58 pCt.

Phenylhydrazinderivat der Para-aldehydophenoxyessigsäure,

$$C_6H_4.(\overset{1}{C}H:N_2H.C_6H_5).(O\overset{4}{C}H_2.COOH).$$

Die für Aldehyde und Ketone charakteristische Eigenschaft[1]), sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu condensiren, zeigen auch die oben beschriebenen Aldehydsäuren. Behufs Darstellung des Phenylhydrazinabkömmlings wird die *p*-Aldehydophenoxyessigsäure in wässriger warmer Lösung mit einer, mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin zusammengebracht. Aus der sich sofort trübenden Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen die neue Verbindung in Form feiner, gelbweisser, schwerlöslicher Nadeln ab, die aus heissem Wasser oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden können und bei 159° schmelzen. Die Elementaranalyse kennzeichnete dieselben als nach der Formel $C_{15}H_{14}N_2O_3$ zusammengesetzt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C_{15}	180	66.67	66.55	—
H_{14}	14	5.19	5.25	—
N_2	28	10.37	—	10.54
O_3	48	17.77	—	—
	270	100.00.		

Das beschriebene Phenylhydrazinderivat ist in kaltem Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich auch in heissem Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Mit Alkalilauge übergossen löst es sich in der Kälte nicht leicht, bei vorsichtigem Erwärmen hingegen kann man es vollkommen in Lösung bringen, ohne dass Phenylhydrazin abgespalten wird. Mineralsäuren lassen es alsdann unverändert wieder ausfallen. In alkalischer Lösung reducirt die Verbindung Kupfersalze beim Erwärmen.

---

[1]) E. Fischer, diese Berichte XVII, 572.

Phenylhydrazinderivat der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure,

$$C_6H_4.(\overset{1}{C}H:N_2H.C_6H_5).(O.\overset{2}{C}H_2.COOH).$$

Auch aus der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure wird, wenn man in gleicher Weise wie oben beschrieben verfährt, ein Phenylhydrazinderivat von gleicher Zusammensetzung erhalten, das zuerst als Oel ausfällt, aber bald zu feinen Nadeln erstarrt. Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gegen 140°, beginnen aber schon vorher sich etwas zu bräunen und zu zersetzen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	66.67	66.38
H_{14}	14	5.19	5.31
O_3	48	17.77	—
N_2	28	10.37	—
	270	100.00	

Die beschriebenen Aldehydsäuren haben die Eigenschaft, sich zu Derivaten der Zimmtsäure zu condensiren, wenn man sie nach dem Perkin'schen Verfahren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid digerirt. Es entsehen so:

Phenoxyessigsäure-*p*-acrylsäure (*p*-Cumaroxyessigsäure),

$$C_6H_4(\overset{1}{C}H:CH.COOH).(O\overset{4}{C}H_2COOH).$$

Zur Darstellung dieser Verbindung bringt man gleiche Theile *p*-Aldehydophenoxyessigsäure und frisch entwässertes Natriumacetat mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben ca. 5 Stunden zum gelinden Sieden. Nach beendeter Einwirkung versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser und übersättigt die Flüssigkeit mit Natronlauge. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die neue Säure aus, welche aus heissem Wasser in kugliggehäuften Warzen krystallisirt; sie schmilzt bei 225°. Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet		Gefunden	
C_{11}	132	59.46	59.89	59.16
H_{10}	10	4.50	4.43	4.99
O_5	80	36.04	—	—
	222	100.00		

Die Phenoxyessigsäure-*p*-acrylsäure löst sich sehr schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, von Alkohol, Aether sowie Eisessig wird sie leicht aufgenommen, auch in Benzol und Ligroin löst sie sich,

schwerer in Chloroform. In ihrer mit Ammoniak genau neutralisirten wässerigen Lösung (Conc. 1:50) entsteht durch Erdalkalimetallsalze kein Niederschlag; die Silber-, Blei-, Kupfer- und Eisensalze sind schwer löslich und fallen aus der neutralen Lösung auf Zusatz der betreffenden Reagentien aus. Bromwasser, zu der wässerigen Lösung der Säure gebracht, lässt sofort und ohne dass Bromwasserstoffentwicklung nachzuweisen ist, ein gebromtes Additionsproduct in weissen Flocken ausfallen.

Phenoxyessigsäure-*m*-acrylsäure (*m*-Cumaroxyessigsäure),

$$C_6H_4(\overset{1}{C}H:CH.COOH).(O\overset{3}{C}H_2.COOH).$$

Diese Verbindung entsteht in analoger Weise aus *m*-Aldehydophenoxyessigsäure. Sie krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung in weissen Nadeln, die bei 219° schmelzen.

	Berechnet		Gefunden	
C_{11}	132	59.46	59.56	59.41
H_{10}	10	4.50	5.07	4.61
O_5	80	36.04	—	—
	222	100.00		

In ihrer und ihrer Salze Löslichkeit unterscheidet sie sich nicht nennenswerth von der *p*-Cumaroxyessigsäure und auch ihr Verhalten gegen Brom ist ein gleiches.

Die Silberbestimmung im neutralen Silbersalz der Säure ergab:

Berechnet für $C_{11}H_8O_5Ag_2$		Gefunden
Ag	49.54	49.48 pCt.

Es wurde ferner die Einwirkung von Acetaldehyd, Aceton und Hydroxylamin auf die drei isomeren Aldehydophenoxyessigsäuren untersucht.

Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf aromatische Aldehyde scheint zunächst stets eine aldolartige Condensation einzutreten. In einigen Fällen gelingt es, ein derartiges Product zu fixiren, so stellten z. B. Baeyer und Drewsen[1]) durch Einwirkung von Acetaldehyd auf *o*-Nitrobenzaldehyd den *o*-Nitrophenylmilchsäurealdehyd dar, der erst unter Einwirkung wasserentziehender Mittel in den *o*-Nitrozimmtaldehyd übergeführt wird. In andern Fällen gelingt es hingegen nicht, ein solches aldolartiges Condensationsproduct zu isoliren, indem die Wasserabspaltung schon in der wässerigen Lösung vor sich geht. So verläuft z. B. die Bildung von Furfuracroleïn ($C_4H_3O.CH:CH.CHO$)

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2205.

aus Furfurol und Acetaldehyd, wobei J. G. Schmidt[1]) zuerst beobachtet hat, dass verdünnte Natronlauge die obigen Condensationen zu bewirken vermöge. Auch bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf die Aldehydophenoxyessigsäuren, die in allen drei isomeren Reihen untersucht wurde, ist die Abspaltung von Wasser constatirt worden. Ich bin hierbei dem von Tiemann und Kees[2]) bei Gelegenheit der Condensation des Acetaldehyds mit Aldehydglucosiden beschriebenen Verfahren gefolgt.

o-Acrylaldehydophenoxyessigsäure,

$C_6H_4(CH:\overset{1}{C}H.CHO).(O\overset{2}{C}H_2CO.OH)$.

Die verdünnte Lösung der *o*-Aldehydophenoxyessigsäure wird mit fünfprocentiger Natronlauge, die man aus einer Bürette zutropfen lässt, genau neutralisirt und auf einer Temperatur von 50 bis 60° gehalten. Etwas mehr als die theoretisch nothwendige Menge Acetaldehyd wird nun in viel kaltem Wasser gelöst und ganz allmählich unter Umschwenken hinzugefügt, während man zu gleicher Zeit aus der Bürette tropfenweise so viel Natronlauge hinzufliessen lässt, dass in der Flüssigkeit stets eine schwach alkalische Reaction nachweisbar ist. Es gelingt so, die Bildung harziger Nebenproducte fast vollständig zu vermeiden. Nachdem man die gesammte Menge von Acetaldehyd hat zufliessen lassen, erwärmt man noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, um den überschüssigen Aldehyd zu verjagen, lässt dann vollkommen erkalten und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Die *o*-Acrylaldehydophenoxyessigsäure scheidet sich zunächst als Oel aus; nach mehrmaligem Auflösen in heissem Wasser wird sie in Form hellgelber, durchsichtiger Blättchen, die bei 153° schmelzen, erhalten. Ihre Zusammensetzung ergiebt sich aus der Analyse:

	Berechnet		Gefunden	
C_{11}	132	64.08	64.13	63.70
H_{10}	10	4.85	5.59	5.17
O_4	64	31.07	—	—
	206	100.00		

m-Acrylaldehydophenoxyessigsäure,

$C_6H_4.(CH:\overset{1}{C}H.CHO).(OCH_2.\overset{3}{C}OOH)$.

In gleicher Weise wird aus der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure diese Verbindung gewonnen. Sie krystallisirt mit 1 Molekül Krystallwasser

[1]) Diese Berichte XIII, 2342.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1959.

in langen, etwas gelb gefärbten Nadeln, welche bei 100° schmelzen und gleichzeitig ihr Krystallwasser abgeben.

Wasserbestimmung:

Die Substanz verlor bei 103° getrocknet, an Gewicht		Berechnet $C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$	
H_2O	8.07	H_2O	8.04 pCt.

Die bis zum constanten Gewicht im Exsiccator getrockneten Krystalle ergaben bei der Analyse:

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4 + H_2O$		Gefunden	
C_{11}	132	58.93	58.58	59.02
H_{12}	12	5.36	5.52	5.48
O_5	80	35.71	—	—
	224	100.00		

Die Elementaranalyse der bei 103° bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_{11}	132	64.08	63.98
H_{10}	10	4.85	5.11
O_4	64	31.07	—
	206	100.00	

Die wasserfreie *m*-Acrylaldehydophenoxyessigsäure nimmt beim Auflösen in Wasser wieder 1 Molekül Wasser auf, woraus erhellt, dass das abgegebene Wasser in der That Krystallwasser und nicht chemisch gebundenes Wasser ist.

p-Acrylaldehydophenoxyessigsäure,

$C_6H_4.(CH:\overset{1}{C}H.CHO).(O\overset{4}{C}H_2COOH)$.

Diese Verbindung wird aus der *p*-Aldehydophenoxyessigsäure erhalten, indem man dieselbe in der oben angegebenen Weise mit Acetaldehyd behandelt. Die neue Verbindung ist ein aus heissem Wasser undeutlich krystallisirender, gelblich gefärbter Niederschlag, dessen Schmelzpunkt bei 182° liegt. Der Körper gab bei der Analyse genau auf die obige Formel stimmende Werthe.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O_4$		Gefunden
C	64.08	63.92
H	4.85	5.02

Die beschriebenen drei isomeren Acrylaldehydophenoxyessigsäuren zeigen sowohl saure als auch aldehydische Eigenschaften. Ein Tropfen ihrer Lösung ist im Stande, einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung die violette Farbe wiederzugeben. Aus ammoniakalischer Silberlösung reduciren sie metallisches Silber.

Auf Zusatz einer salzsauren Phenylhydrazinlösung tritt sofort eine Trübung ein, doch fallen die hochmolecularen Condensationsproducte, denen unzweifelhaft die Formel $\left(C_6H_4<^{CH:CH.CH:N_2H.C_6H_5}_{O.CH_2.CO.OH}\right)$ zukommt, harzig aus und erstarren erst nach langem Liegen an trockner Luft. Sie sind in Aceton leicht löslich, waren aber auch aus diesem Lösungsmittel bislang nicht krystallisirt zu erhalten.

Condensationsproducte der Aldehydophenoxyessigsäuren mit Aceton.

Die Aldehydophenoxyessigsäuren condensiren sich unter der Einwirkung verdünnter Natronlauge ebenso leicht mit Aceton wie mit Acetaldehyd.

Phenoxyessigsäure-*o*-acrylsäuremethylketon,

$$C_6H_4.(CH:CH.^{1}CO.CH_3).(O.CH_2.^{2}CO.OH).$$

In ähnlicher Weise, wie oben bei der Acetaldehydcondensation angegeben, fügt man zu der warmen, verdünnten, schwach alkalisch gemachten Lösung des *o*-aldehydophenoxyessigsauren Natriums die berechnete Menge reinen, aus der Bisulfitverbindung gewonnenen Acetons, das man zuvor mit viel Wasser verdünnt hat. Nach halbstündigem, schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade lässt man erkalten. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt ein Körper aus, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 108° schmilzt und unter Wasseraustritt durch Condensation von 1 Molekül *o*-Aldehydophenoxyessigsäure und 1 Molekül Aceton entstanden ist.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	65.45	65.49
H_{12}	12	5.45	5.61
O_4	64	29.10	—
	220	100.00	

Phenoxyessigsäure-*m*-acrylsäuremethylketon,

$$C_6H_4(CH:CH.^{1}CO.CH_3).(OCH_2.^{3}COOH).$$

Behandelt man in gleicher Weise die *m*-Aldehydophenoxyessigsäure, so erhält man einen bei 122° schmelzenden Körper. Derselbe krystallisirt in gut ausgebildeten, wasserfreien Prismen, welche beim Aufbewahren undurchsichtig werden. Der Körper zeigt die gleiche procentische Zusammensetzung wie der vorhergehende:

Elementaranalyse:

	Berechnet für		Gefunden	
C_{12}	144	65.45	65.28	65.39
H_{12}	12	5.45	5.62	5.59
O_4	64	29.10	—	—
	220	100.00		

Phenoxyessigsäure-*p*-acrylsäuremethylketon,

$C_6H_4(CH:CH.\overset{1}{C}O.CH_3).(O.\overset{4}{C}H_2.COOH)$.

Auch in der Parareihe gelang es, durch Behandeln der *p*-Aldehydophenoxyessigsäure mit Aceton, einen Körper von der oben angeführten Zusammensetzung zu isoliren. Indessen wurde in diesem Falle neben dem einfachen, bei 177—178° schmelzenden Condensationsproduct noch eine höher schmelzende Substanz beobachtet, welche ich jedoch nur in äusserst geringer Menge erhielt und aus diesem Grunde nicht näher untersuchen konnte. Wahrscheinlich ist die höher schmelzende Substanz durch Condensation von 1 Molekül Aceton mit 2 Molekül *p*-Aldehydophenoxyessigsäure entstanden. Der bei 177—178° schmelzende Körper ergab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

	Berechnet für		Gefunden
C_{12}	144	65.45	65.39
H_{12}	12	5.45	5.71
O_4	64	29.10	—
	220	100.00	

Condensationsproducte der Aldehydophenoxyessigsäuren mit Hydroxylamin.

o-Aldoximphenoxyessigsäure,

$C_6H_4.(CH:\overset{1}{N}OH).(O.\overset{2}{C}H_2.COOH)$.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Aldehydophenoxyessigsäuren findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Behufs Darstellung der *o*-Aldoximphenoxyessigsäure lässt man ein Gemisch aus äquivalenten Mengen von *o*-aldehydophenoxyessigsaurem Natrium, salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natrium in wässriger Lösung 24 Stunden in einer Flasche an einem mässig warmen Orte stehen, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und entzieht das Reactionsproduct der sauren Lösung durch Schütteln mit Aether.

Die *o*-Aldoximphenoxyessigsäure ist in heissem Wasser sehr leicht, auch in kaltem leicht löslich, kann aber aus letzterem nach starkem Einengen der Lösung in schönen, weissen Krystallblättchen erhalten werden, die bei 138° schmelzen. Sie ist sehr leicht in Alkohol und

Aether, schwerer in Benzol, Ligroïn und Chloroform löslich. Fast alle ihre Salze sind leicht löslich. In ihrer mit Ammoniak neutralisirten Lösung (1 : 50) erzeugen Erdalkalimetallsalze, Magnesiumsulfat, Eisenchlorid, Kupfersulfat keinen Niederschlag, Bleiacetat nur eine Trübung, Silbernitrat eine weisse Fällung.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	55.38	55.22	—
H_9	9	4.62	5.09	—
O_4	64	32.82	—	—
N	14	7.18	—	7.16
	195	100.00		

m-Aldoximphenoxyessigsäure,

$C_6H_5 . (CH : {}^{1}NOH) . (OCH_2 {}^{3}. COOH)$.

Dieselbe wird in gleicher Weise aus der *m*-Aldehydophenoxyessigsäure dargestellt. Man erhält sie durch Umkrystallisiren aus Wasser in grossen, undurchsichtigen Spiessen, die bei 145° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden	
C_9	108	55.38	55.48	—
H_9	9	4.62	4.82	—
O_4	64	32.82	—	—
N	14	7.18	—	7.20
	195	100.00		

Die *m*-Aldoximphenoxyessigsäure ist in kaltem Wasser etwas schwerer löslich als die Verbindung der Orthoreihe. Von ihren Salzen sind die Alkali und Erdkalimetallsalze leicht löslich, das blaugrüne Kupfer-, das weisse Blei-, das braune Eisen- und das weisse Silbersalz sind schwerlöslich. Mit Fehling'scher Lösung geben die drei Aldoximsäuren einen schmutziggrünen Niederschlag.

p-Aldoximphenoxyessigsäure,

$C_6H_4(CH : {}^{1}NOH) . (OCH_2 {}^{4}. COOH)$.

Die auf analoge Weise dargestellte *p*-Aldoximphenoxyessigsäure krystallisirt aus warmem Wasser in feinen Nadeln, die bei 168° schmelzen. Sie ist etwas schwerer löslich als die Metaverbindung, zeigt aber Metallsalzen gegenüber dasselbe Verhalten.

Elementaranalyse:

		Berechnet		Gefunden	
C_9	108	55.38		55.41	—
H_9	9	4.62		4.99	—
O_4	64	32.82		—	—
N	14	7.18		—	7.25
	195	100.00			

Es wurde wiederholt versucht, die beschriebenen Aldehydsäuren in die entsprechenden Alkoholophenoxyessigsäuren überzuführen. Ich habe auch constatirt, dass die Aldehydophenoxyessigsäuren bei dem Behandeln mit Natriumamalgam und anderen Reductionsmitteln theilweise in Verbindungen übergehen, welche wie die aromatischen Oxyalkohole, z. B. Saligenin, mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Reaction geben; eine glatte Umwandlung der Aldehydophenoxyessigsäuren in Alkoholophenoxyessigsäuren ist mir indessen bis jetzt nicht gelungen.

Ich stelle die theils von A. Rössing[1]) theils von mir dargestellten Aldehydophenoxyessigsäuren, sowie die daraus gewonnenen Derivate in der folgenden Tabelle zusammen und bezeichne darin die bereits von Rössing beschriebenen Verbindungen mit Sternen:

	Ortho Schmpkt.	Meta Schmpkt.	Para Schmpkt.
Aldehydophenoxyessigsäure $C_6H_4<^{CHO}_{OCH_2COOH}$	132°*)	148°	198°
Aldehydophenoxyessigsäureäthylester $C_6H_4<^{CHO}_{OCH_2COOC_2H_5}$	114°*)	120°	155°
Monobromaldehydophenoxyessigsäure $C_9H_7BrO_4$	163°*)	154°	185°
Phenoxyessigsäurecarbonsäure $C_6H_4<^{COOH}_{OCH_2COOH}$	8 6-7°*)	206°	278°

[1]) A. Rössing, Diese Berichte XVII, 2990.

	Ortho Schmpkt.	Meta Schmpkt.	Para Schmpkt.
Phenoxyessigsäureacrylsäure (Cumaroxyessigsäure) $C_6H_4<^{CH:CH.COOH}_{OCH_2COOH}$	190° *)	219°	225°
Phenylhydrazinderivate der Aldehydophenoxyessigsäuren $C_6H_4<^{CH:N_2H.C_6H_5}_{OCH_2COOH}$	105° *)	140°	159°
Acrylaldehydophenoxyessigsäure $C_6H_4<^{CH:CH.CHO}_{OCH_2COOH}$	153°	100° unter Wasserabgabe	182°
Phenoxyessigsäureacrylsäuremethylketon $C_6H_4<^{CH:CH.CO.CH_3}_{OCH_2.COOH}$	108°	122°	177–8°
Aldoximphenoxyessigsäure $C_6H_4<^{CH:NOH}_{OCH_2COOH}$.	138°	145°	168°

---

638. Th. Elkan: Ueber Vanillinoxyessigsäure.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCLXVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Im Anschluss an die vorstehende Untersuchung unternahm ich es, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ferd. Tiemann, in gleicher Weise die einem andern Oxyaldehyde, dem Vanillin $C_6H_3(\overset{4}{C}HO).(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{1}{O}H)$, entstammende Aldehydsäure darzustellen, und gelangte zu folgenden Resultaten:

Vanillinoxyessigsäure, C_6H_3 (4) CHO, (2) OCH_3, (1) OCH_2COOH

(*p*-Aldehydo-*o*-methoxy-phenoxyessigsäure).

Das Phenolhydroxyl des Vanillins wird von Monochloressigsäure schwerer angegriffen als das Phenolhydroxyl der Monoxybenzaldehyde.

Nach stundenlangem Erhitzen mit Natronlauge und Chloressigsäure gelang es nicht, den Glycolsäurerest in das Vanillin einzuführen; dagegen erhielt ich bei Anwendung von Kalilauge das gewünschte Resultat. Vanillin wird mit der äquivalenten Menge Monochloressigsäure in einer Silberschale zusammengeschmolzen und mit überschüssiger Kalilauge (Vol.-Gew. 1, 3) versetzt, bis die Lösung eine deutlich alkalische Reaction zeigt, die während der ganzen Operation nicht verloren gehen darf, wesshalb eventuell ein Nachgiessen von Kalilauge erforderlich ist. Nach circa vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, wobei von Zeit zu Zeit das verdunstende Wasser in der Schale ersetzt werden muss, ist die Einwirkung vollendet und alles Vanillin in Vanillinoxyessigsäure verwandelt. Setzt man die Operation zu lange fort, so geht ein grosser Theil der Aldehydsäure in die entsprechende Dicarbonsäure über. Gewöhnlich aber resultirt nach dem Aufnehmen in Wasser beim Ansäuern nur die Aldehydsäure, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten werden kann und constant bei 188° schmilzt.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{10}	120	57.14	57.35	57.13
H_{10}	10	4.76	4.92	4.64
O_5	80	38.10	—	—
	210	100.00		

Die Vanillinoxyessigsäure ist deutlich als Aldehydsäure charakterisirt. Salzsaures Phenylhydrazin ruft in ihrer wässerigen Lösung einen krystallinischen Niederschlag hervor; mit Natriumbisulfit vereinigt sie sich zu einer weissen, schwerlöslichen Doppelverbindung. Sie giebt mit Fuchsinschwefligsäure die charakteristische Färbung. Fehling'sche Lösung zu reduciren vermag sie nicht, wohl aber ammoniakalische Silberlösung. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol, Ligroïn, Eisessig und warmem Wasser, aus welch letzterem sie beim Erkalten in feinen, gelblichweissen Nadeln krystallisirt. In der wässerigen, mit Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Vanillinoxyessigsäure (Conc. 1 : 50) erzeugen Erdalkalimetallsalze keine Fällung, Bleinitrat giebt einen weissen, Eisenchlorid einen braunen, in Säuren mit rothbrauner Farbe sich lösenden Niederschlag. Das blaue Kupfersalz, auf welches ich gleich zurückkommen werde, ist in Wasser leicht löslich. Silbernitrat ruft einen weissen Niederschlag hervor, der sich erst nach längerem Kochen mit Wasser bräunt und daher, in der Kälte ausgewaschen, gut zur Analyse gebracht werden kann. Eine Silberbestimmung ergab:

Ber. für $C_{10}H_9O_5Ag$		Gefunden
Ag	34.07	34.18 pCt.

Durch Oxydation geht die Vanillinoxyessigsäure in die entsprechende Dicarbonsäure über.

Vanillinsäureoxyessigsäure, C_6H_3 (COOH (4), OCH_3 (2), OCH_2COOH (1))

(*o*-Methoxy-phenoxyessigsäure-*p*-carbonsäure).

Bei zu langem Behandeln des Vanillins mit Kalilauge und Chloressigsäure wurde mehrfach beobachtet, dass neben der Vanillinoxyessigsäure eine andere, viel höher schmelzende Säure entstanden war, welche nicht mehr die charakteristischen Aldehydreactionen zeigte. Sie unterscheidet sich von der Vanillinoxyessigsäure besonders dadurch, dass in ihrer Lösung Kupfersulfat eine Fällung bewirkt, was bei der Aldehydsäure nicht der Fall ist. Das prachtvoll grüne Kupfersalz, welches selbst in heissem Wasser unlöslich ist und hierdurch von dem blauen, leichtlöslichen Kupfersalz der Aldehydsäure leicht getrennt werden kann, erwies sich bei der Analyse als das neutrale Kupfersalz einer Dicarbonsäure:

Berechnet für $C_{10}H_8O_6Cu$		Gefunden
Cu	21.96	21.98 pCt.

Mit der aus dem Kupfersalz durch verdünnte Salzsäure gewonnenen Säure erwies sich in allen Eigenschaften identisch die Dicarbonsäure, welche man aus der Vanillinoxyessigsäure durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat erhält. Die Vanillinsäureoxyessigsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in warmem leichter löslich und krystallisirt daraus in weissen, fein verzweigten Nadeln, welche bei 256° schmelzen. Sie ist in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn löslich. In ihrer mit Ammoniak neutralisirten Lösung (Conc. 1 : 50) entsteht durch Erdalkalimetallsalze keine Fällung; Bleinitrat ruft einen weissen, Eisenchlorid einen braunen, Kupfersulfat einen grünen, Silbernitrat einen weissen, sehr schwer löslichen Niederschlag hervor.

Die Elementaranalyse der Vanillinsäureoxyessigsäure lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	53.10	53.16
H_{10}	10	4.42	4.78
O_6	96	42.48	—
	226	100.00	

639. C. Dahm und K. Gasiorowski: Condensationsproducte aus den Carbodiimiden und Orthodiaminen.

(Eingegangen am 2. December.)

Die Reactionsverhältnisse des Carbodiphenylimids und seiner Homologen sind wohl in verschiedener Richtung ermittelt worden, aber das Verhalten dieser Körper zu mehrwerthigen Aminen ist noch unerforscht.

Wir untersuchen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Merz, die Einwirkung von Carbodiimiden zunächst auf Orthodiamine und gedenken hier einiger mit dem Carbodiphenyl- sowie Carbodiparatolylimid und dem *o*-Tolylendiamin erlangter Resultate.

Carborthotoluylendiphenyltetramin, $C_{20}H_{20}N_4$.

Carbodiphenylimid und *o*-Toluylendiamin wurden, in sorgfältig entwässertem Benzol zu gleichen Molekülen gelöst, mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt und das Benzol schliesslich abdestillirt. Als Rückstand blieb eine dunkelrothe, andauernd zähflüssige Masse, welche sich in keiner Weise krystallisiren liess.

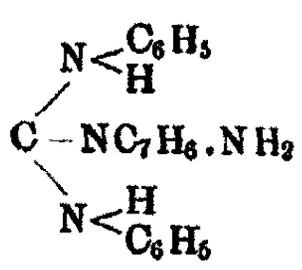
Wir haben daher bei späteren Versuchen wieder gleiche Moleküle des Diimids und Diamins, nun direct zusammen, vier Stunden auf 130—140° erhitzt. Die anfangs bräunliche Reactionsmasse war zuletzt nur noch gelblichweiss gefärbt. Im Versuchskolben erkaltet, blieb sie zähflüssig. Dagegen erfolgte nadelige Krystallisation, als die Masse in eine flache Schale übergefüllt wurde — namentlich rasch auf Zusatz von etwas Aether, indem die von diesem gelöste und krystallinisch zurückgelassene Substanz das Festwerden vorzüglich fördert. Zwischen den Krystallen fand sich übrigens — selbst nach längerem Stehen — noch ziemlich viel Oel vor.

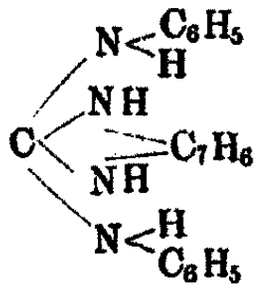
Durch kochendes Benzol ging die ganze Masse in Lösung. Diese schied beim Erkalten reichlich Nadeln ab; gleiche Krystalle lieferte auch die Mutterlauge. Sie sind durch erneute Krystallisation wieder aus Benzol übereinstimmend rein weiss und vom constanten Schmelzpunkt 161° erhalten worden.

Ihre Analyse bestätigte, dass wir eine Verbindung aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und *o*-Toluylendiamin, $C_{20}H_{20}N_4$, in Händen hatten.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
Kohlenstoff	75.95	75.38	76.00	76.12	pCt.
Wasserstoff	6.33	6.14	6.08	6.19	»
Stickstoff	17.72	17.96	—	—	»

Der Körper, $C_{20}H_{20}N_4$, war, so weit vorauszusehen, wenn nicht ein amidirtes Tolyldiphenylguanidin, so sehr wahrscheinlich das Carborthotoluylendipheryltetramin:





Von der ersten Verbindung ist anzunehmen, dass sie mit überschüssigem Carbodiphenylimid weiter reagiren wird, nicht aber von der zweiten.

Gleiche Moleküle Carbodiphenylimid und *o*-Toluylendiamin wurden, nach vierstündigem Erhitzen auf 130—140°, mit einem weiteren Molekül Diimid versetzt und dann noch vier Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt.

Beim Erkalten entstanden mit vielem, dickem Syrup untermischte Krystallnadeln. Die Lösung dieser Masse in warmem Benzol lieferte Nadeln, welche, um- und reinkrystallisirt, durchaus den allgemeinen Habitus der früher beschriebenen Krystalle, auch ihren Schmelzpunkt (161°) und die gleiche Zusammensetzung besassen. Die sub III schon mitgetheilte Analyse bezieht sich auf solches Präparat.

In der Mutterlauge der Krystallnadeln fand sich unverändertes Carbodiphenylimid vor.

Nach obigem Ergebniss wirken das Carbodiphenylimid und Orthotoluylendiamin unter Bildung des Carborthotoluylendiphenyltetramins auf einander ein, was natürlich die Bildung eines Ringes aus Kohlenstoff- und Stickstoffatomen voraussetzt.

Der Krystallisations- und Schmelzpunktsverhältnisse vom Carborthotoluylendiphenyltetramin ist bereits gedacht worden. Hoch erhitzt, destillirt es nicht über, sondern verkohlt. Von Alkohol und Aether wird die Carboverbindung schon in der Kälte reichlich, beim Erhitzen sehr leicht aufgenommen, dagegen löst sie sich sogar in kochendem Benzol nur spärlich.

Das Carbotetramin bildet krystallisirende Salze. Ganz trocken und in trockener Luft bleiben Base und Salze unverändert, aber an gewöhnlicher Luft und besonders rasch in Lösungen färben sie sich roth.[1])

[1]) Die leicht und offenbar in Folge von Oxydation stattfindende Rothfärbung des Carborthotoluylendiphenyltetramins und seiner Salze erinnert daran, dass diese Base nach dem Stellungsverhältnisse zweier ihrer Stickstoffatome Beziehungen zu Körpern der Phenazingruppe, also (nach Bernthsen) auch der Safraningruppe aufweist.

Chlorhydrat.

Dieses Salz krystallisirt aus der warmen salzsauren Lösung des Tetramins in direct reinen, schön weissen Nadeln.

Nach Analysenbefund (mit verschiedenen Präparaten) war das etwas ungewöhnlich zusammengesetzte Chlorhydrat:

$$2\,C_{20}H_{20}N_4 . 3\,HCl = (C_{20}H_{20}N_4 . HCl + C_{20}H_{20}N_4 . 2\,HCl)$$

entstanden.

Angewandt über Aetzkali getrocknetes Präparat:

	Berechnet	Gefunden		
Kohlenstoff	64.73	63.93	64.53	pCt.
Wasserstoff	5.80	5.72	5.89	»
Chlor	14.37	14.99	14.41	»

Die Salzsäureverbindung schmilzt bei 173—174°. In reinem und salzsäurehaltigem Wasser ist sie ziemlich schwer, im Weingeist dagegen und in Aether sehr leicht löslich. Ihre Lösungen hinterlassen beim Eindampfen dunkle schmierige Substanz. Dagegen krystallisirt aus warm gesättigten, selbst stark rothgefärbten Solutionen doch so gut wie völlig weisses Salz.

Sulfat.

Wird die Lösung der Carbobase in verdünnter, warmer Schwefelsäure rasch abgekühlt, so scheidet sich das Sulfat als ein weisses, scheinbar amorphes Pulver, anderenfalls beim langsamen Erkalten in kleinen, weissen Blättern aus.

Der Schwefelsäuregehalt des im Exsiccator getrockneten Salzes spricht für die Formel: $C_{20}H_{20}N_4 . H_2SO_4$.

	Gefunden		Berechnet
Schwefelsäure	24.24	23.74	23.67 pCt.

Das Sulfat wird von Wasser, Alkohol und Aether in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht gelöst.

Carborthotoluylendiparatolyltetramin, $C_{22}H_{24}N_4$.

Ganz ebenso wie das Carbodiphenylimid reagirt mit dem *o*-Toluylendiamin auch die entsprechende Paratolylverbindung.

Gleiche Moleküle der Toluylen- und Carbotolylbase wurden längere Zeit bei 130—140° erhalten, dann die wenig gefärbte Schmelze in ein grosses Uhrenglas gegossen; sie erstarrte rasch zu einer gelblichweissen, krystallinischen, nach Toluidin riechenden Masse. Die

---

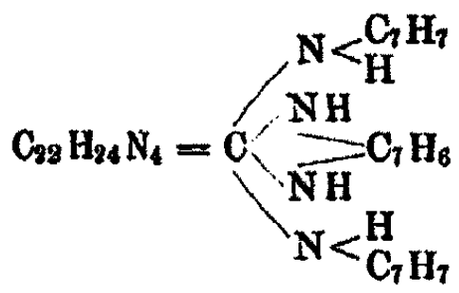
Ganz ähnlich wie das obige Tetramin verhält sich übrigens die aus dem Carbodiphenylimid mit Phenylhydrazin hervorgegangene Base.

Herr Wessel wird über diese und verwandte Verbindungen bald berichten.

V. Merz.

Masse war leicht zu zerkleinern und verwandelte sich beim Auskochen mit etwas Benzol in ein schneeweisses, nicht mehr riechendes Pulver. Durch kochenden Alkohol ging das Pulver leicht in Lösung und beim Erkalten krystallisirten kleine, weisse, unregelmässig angeordnete Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 196°.

Ihre Analyse lässt schliessen auf die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	76.74	76.43 pCt.
Wasserstoff	6.98	6.89 »
Stickstoff	16.53	16.56 »

Das Carborthotoluylendiparatolyltetramin löst sich leicht in warmem Alkohol und Aether, aber nur sehr wenig sogar in kochendem Benzol. Seine Salze krystallisiren unschwer und erleiden durch die Luft, im Gegensatz zu denen des Carborthotoluylendiphenyltetramines, keine Färbung.

Untersucht wurde bis jetzt nur das

Chlorhydrat.

Dasselbe krystallisirt aus der stark salzsauren heissen Lösung der Base in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 143° schmelzen.

Der Chlorgehalt des über Aetzkali getrockneten Salzes spricht für die Formel:

$$(C_{22}H_{24}N_4 . HCl + C_{22}H_{24}N_4 . 2HCl).$$

	Berechnet	Gefunden
Chlor	13.53	13.76 pCt.

Das salzsaure Salz löst sich wenig in concentrirter Salzsäure, sehr leicht in Wasser und zerfliesst sogar an der Luft.

Wir setzen unsere Untersuchung fort, werden dieselbe auch auf das Verhalten der Alkylendiamine zu den Carbodiimidbasen ausdehnen und hoffen darüber später ausführlich berichten zu können.

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

640. W. Hemilian: Ueber Diphenylmetaxylylmethan und Diphenylorthoxylylmethan.

(Eingegangen am 29. November.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich das aus Benzhydrol und Paraxylol erhaltene Diphenylparaxylylmethan beschrieben; im Folgenden erlaube ich mir über die Eigenschaften und das Verhalten zweier isomeren aus Benzhydrol und Metaxylol, resp. Orthoxylol entstehenden Kohlenwasserstoffe, $C_{21}H_{20}$, zu berichten.

I. Diphenylmetaxylylmethan.

Bei der Darstellung dieses Kohlenwasserstoffes wurde ganz wie bei der Darstellung seines Isomeren und seiner niederen Homologen verfahren. Benzhydrol, in einem Ueberschusse von reinem, nach dem Verfahren von Jacobsen[2]) abgeschiedenem Metaxylol gelöst, wurde in einem Rundkolben mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und die Mischung während 4 Stunden im Oelbade bis zum Sieden erwärmt. Die erkaltete Reactionsmasse wurde mit Wasser und Natronlauge behandelt und das abgeschiedene Oel destillirt. Nach dem Versieden des überschüssigen Metaxylols, sammelte sich in der Vorlage über 360° ein hellgelbes Oel, welches lange flüssig blieb und erst nach mehreren Tagen in der Kälte Krystalle abzuscheiden begann. Die einmal begonnene Krystallisation vollendet sich ziemlich schnell, besonders bei fortwährendem Umrühren der Masse; sie wird hierbei allmählich immer dickflüssiger und erstarrt endlich vollständig. Eine vollkommene Reinigung des Kohlenwasserstoffes gelingt jedoch nicht leicht, wegen seiner geringen Neigung zur Krystallisation; aus warmen Lösungen in Alkohol oder Eisessig fällt der selbst völlig reine Kohlenwasserstoff in Form einer öligen Flüssigkeit, welche erst allmählich beim Umrühren zu einer harten Krystallmasse erstarrt. Am leichtesten gelingt die Krystallisation, wenn man eine warm gesättigte Lösung in Eisessig mit dem doppelten Volum Aether versetzt und letzteren bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten lässt. Man erhält auf diese Art eine reichliche Ausbeute von schön ausgebildeten, gleichartigen Krystallen von constantem Schmelzpunkte, und nur die allerletzten Mutterlaugen liefern eine sehr geringe Menge ölartiger Beimengungen. Die Condensation des Benzhydrols mit Metaxylol liefert also wesentlich einen krystallinischen Kohlenwasserstoff, Isomere bilden sich hierbei nicht, wenigstens nicht in nennenswerthen Mengen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2360.

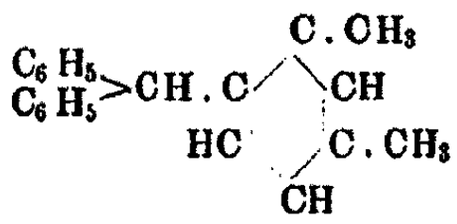
[2]) Diese Berichte X, 1009 und XI, 19.

Das Diphenylmetaxylylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn. Beim Abkühlen seiner warmen Lösungen fällt es in Form von Oeltropfen, welche erst allmählich erstarren, beim langsamen Verdunsten der Lösungen krystallisirt es in ziemlich grossen, sechseitigen, unter einander verwachsenen Prismen. Es schmilzt bei 61.5° und destillirt über 360°. Der einmal geschmolzene Kohlenwasserstoff bleibt flüssig selbst bei starkem Abkühlen und erstarrt erst beim Umrühren oder in Berührung mit einem fertigen Krystall. Die Lösungen des reinen Kohlenwasserstoffes zeigen eine schwach bläuliche Fluorescenz.

Zwei Elementaranalysen des Kohlenwasserstoffes ergaben zur Formel $C_{21}H_{20} = (C_6H_5)_2 . CH . C_6H_3(CH_3)_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	92.65	92.84	92.47 pCt.
K	7.35	7.46	7.37

Gemäss den herrschenden theoretischen Ansichten können dem Diphenylmetaxylylmethan drei verschiedene Constitutionsformeln zukommen. Der einen Benzolwasserstoff im Metaxylol vertretende Benzhydrolrest, $(C_6H_5)_2CH-$, kann den zwei Methylgruppen gegenüber eine benachbarte (1, 2, 6), symmetrische (1, 3, 5) oder unsymmetrische (1, 2, 4 = 1, 4, 6) Lage einnehmen. Die Untersuchung der Oxydationsproducte des Kohlenwasserstoffes lässt keinen Zweifel, dass derselbe ein unsymmetrisches Triderivat des Benzols ist und dass ihm folglich die Constitutionsformel:



zukommen muss.

Das Verhalten des Diphenylmetaxylylmethans bei der Oxydation ist, je nach der Natur des angewandten Oxydationsmittels, ein verschiedenes. Eine alkalische Kaliumpermanganatlösung wirkt selbst beim Kochen äusserst langsam ein, Chromsäure und Kaliumpermanganat in einer Lösung in Eisessig verbrennen dagegen den grössten Theil des Kohlenwasserstoffes zu Kohlensäure und Wasser. Am glattesten erfolgt die Oxydation beim andauernden Kochen mit der Fittig'schen Oxydationsmischung. Je 5 g Kohlenwasserstoff, 20 g Kaliumbichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, wurden während 15—16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Um das sehr heftige Stossen, besonders zu Anfang der Reaction, wo der geschmolzene Kohlenwasserstoff die wässerige Lösung mit einer sehr zähen Schicht gleichförmig überdeckt, möglichst zu mässigen, leitet man während des Kochens durch die Flüssigkeit einen fortwährenden

langsamen Luftstrom. Der geschmolzene Kohlenwasserstoff verwandelt sich allmählich in eine dunkle, harzartige, auf der grünen Lösung schwimmende Masse. Das aus mehreren Portionen gesammelte Product wurde mit Wasser ausgewaschen und mit einer concentrirten Lösung von Soda ausgekocht. Nur ein Theil des Oxydationsproductes löste sich hierbei in Soda, während ein beträchtlicher Theil, zusammen mit dem Chromoxydhydrat, ungelöst zurückblieb. Ganz dieselben Producte: ein Gemisch von Säuren und ein in wässerigen Alkalien unlöslicher Körper, bilden sich auch beim andauernden Kochen des Diphenylmetaxylylmethans mit einem Ueberschusse verdünnter Salpetersäure (1 Volum Säure vom spec. Gewicht 1.4 und 2 Volum Wasser); nur sind hierbei die entstehenden Producte durch eine Beimengung von schwer zu entfernenden Nitroderivaten gelblich gefärbt.

Untersuchung des in Soda unlöslichen Products.

Der in Soda unlösliche Rückstand wurde mit Aether ausgelaugt, die ätherische Lösung zur Entfernung der letzten Spuren von Säuren mit Natronlauge durchgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende feste Krystallmasse wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung ist, wie ihre Untersuchung zeigte, ein Diphenylmethylphtalid, $C_{21}H_{16}O_2$, isomer mit der bei der Oxydation des Diphenylparaxylylmethans erhaltenen Verbindung.

Bei ihrer Analyse wurden zur Formel:

$$C_{21}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2 : C\begin{array}{l}\diagup\\\diagdown\end{array}\begin{array}{l}C_6H_3 . CH_3\\O . CO\end{array}$$

stimmende Zahlen erhalten:

	Berechnet	Gefunden	
C	84.00	83.98	83.93 pCt.
H	5.33	5.49	5.34 »

Das durch Oxydation des Diphenylmetaxylylmethans erhaltene Methyldiphenylphtalid ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter löst es sich in Aether, Benzol, heissem Alkohol und Eisessig. Wässerige Lösungen der Alkalien lösen es nicht, selbst beim Kochen. Aus heissen alkoholischen Lösungen krystallisirt es in glänzenden, centimeterlangen gewöhnlich kreuzartig verwaschenen Prismen. Es schmilzt bei 147° und destillirt über 360° ohne Veränderung.

Methyltriphenylmethancarbonsäure.

Kocht man das oben beschriebene Diphenylmethylphtalid mit concentrirter alkoholischer Natronlauge, so geht es in Lösung und bildet analog seinem Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan das Natriumsalz einer Methyltriphenyloxymethanorthocarbonsäure:

$$(C_6H_5)_2C(OH) . C_6H_3CH_3 . CO . ONa,$$

welches nach dem Abdunsten des Alkohols in Form einer weissen, undeutlich krystallinischen, in kaltem Wasser klar löslichen Masse zurückbleibt. Aus wässrigen Lösungen dieses Salzes fällt Salzsäure einen in Alkalien unlöslichen Niederschlag von reinem Diphenylmethylphtalid. Beim Kochen der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger Natronlauge und Zinkstaub bildet sich das Natriumsalz einer beständigen einbasischen Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure, welches sich beim Erkalten der filtrirten alkalischen Lösung in feinen, seidenglänzenden, in überschüssiger Natronlauge schwer löslichen Nadeln ausscheidet. Die aus der Lösung des Salzes mit Salzsäure ausgefällte und aus Alkohol umkrystallisirte Säure lieferte zur Formel $C_{21}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH.C_6H_3.CH_3.CO.OH$, stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.44	83.43 pCt.
H	5.96	5.92 »

Die aus Diphenylmetaxylylmethan erhaltene Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure bildet grosse, diamantglänzende, tafelartige Krystalle. Sie schmilzt bei 203° und destillirt ohne Veränderung bei hoher Temperatur. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem Alkohol, Aether und Eisessig. Die Säure ist einbasisch, sie bildet krystallinische, meist in Wasser schwer lösliche Salze.

Das Baryumsalz wurde durch Fällen einer Lösung der Säure in wässerigem Ammoniak mit Baryumchlorid erhalten. Es ist in Wasser fast unlöslich, löst sich ziemlich leicht in kochendem 70 procentigen Alkohol und krystallisirt beim Erkalten solcher Lösungen in feinen Nadeln. Es enthält Krystallwasser und verliert dasselbe vollständig bei 110°. Eine Baryum- und Krystallwasserbestimmung lieferten zur Formel $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba + 3H_2O$ stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden
Ba	17.28	17.14 pCt.
H_2O	6.81	6.71 »

Das Silbersalz, $(C_{21}H_{17}O_2)Ag$, ist unlöslich in Wasser und krystallisirt aus kochendem 70 procentigen Alkohol in haarfeinen Nädelchen, die sich am Lichte langsam schwärzen.

	Berechnet	Gefunden
Ag	26.40	26.35 pCt.

Die Calcium-, Magnesium- und Kupfersalze sind in Wasser unlösliche, in Alkohol ziemlich leicht lösliche Niederschläge.

Beim vorsichtigen Oxydiren durch kurzes Erwärmen einer Lösung in Eisessig mit Chromsäure wird die Säure glatt in das bei 147° schmelzende Diphenylmethylphtalid zurückverwandelt.

Unter dem Einflusse wasserentziehender Substanzen liefert die Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure aus Diphenylmetaxylylmethan,

analog ihrem Isomeren, Derivate eines Methylphenylanthracens. Wird die fein zerriebene Säure mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, so färbt sie sich gelb und löst sich allmählich zu einer grüngelben Flüssigkeit. Giesst man das Product in kaltes Wasser, so entsteht ein flockiger, gelber Niederschlag. Durch Krystallisation des mit Wasser und kalter Sodalösung gut ausgewaschenen Niederschlags aus kochendem Alkohol erhält man kleine gelbe Krystallblättchen mit allen ein Anthranolderivat charakterisirenden Eigenschaften. Die Substanz ist unlöslich in verdünnten wässrigen Alkalien; beim Kochen mit concentrirter Natronlauge löst sie sich mit dunkelgelber Farbe und wird aus der Lösung durch Säuren in gelben Flocken gefällt. Beim Erwärmen an der Luft bräunt sie sich und verharzt, im Capillarröhrchen beginnt die Bräunung und das Erweichen gegen 150°, bei circa 170° ist alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit geschmolzen. Die Ausbeute an reiner Substanz ist sehr gering, es bilden sich sehr viel harzartige Nebenproducte und in Wasser lösliche Sulfosäuren, so dass ich nach Verarbeitung von 15 g Säure nur circa 2 g der ziemlich reinen krystallinischen Substanz erhielt. Eine vollständige Reinigung war deshalb unmöglich, und die Analyse lieferte nur annähernd zur Formel eines Methylphenylanthranols, $C_{21}H_{16}O$, stimmende Werthe.

Kocht man die gelbe Lösung des eben beschriebenen Körpers in Eisessig wenige Minuten mit gepulvertem chromsauren Kali, so werden aus der erhaltenen grünen Lösung durch Wasserzusatz weisse Flocken gefällt. Der mit Wasser und Sodalösung gut ausgewaschene Niederschlag krystallisirt aus heissem Eisessig in farblosen, grossen Prismen, welche bei 213° schmelzen. Eine Elementaranalyse dieses Products lieferte zur Formel eines Methylphenyloxanthranols,

$$C_{21}H_{16}O_2 = CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} C(OH) . C_6H_5 \\ CO \end{matrix} > C_6H_4,$$

stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	84.00	84.02 pCt.
H	5.33	5.46 »

Das so erhaltene Methylphenyloxanthranol ist seinem Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan, sowie seinem niederen Homologen sehr ähnlich. Es ist ganz unlöslich in wässrigen Alkalien, löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit intensiv purpurrother Farbe und wird durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu dem gelben Methylphenylanthranol reducirt.

Von einer näheren Untersuchung der angeführten Verbindungen, sowie eines bei der Destillation des Methylphenylanthranols mit Zinkstaub entstehenden krystallinischen Kohlenwasserstoffes musste ich vorläufig aus Mangel an Material Abstand nehmen.

Die Constitution der aus Diphenylmetaxylylmethan erhaltenen Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure ergiebt sich aus ihrem Verhalten bei der Destillation mit überschüssigen Alkalien. Wird die Säure mit überschüssigem Barythydrat zusammengeschmolzen und die braune Masse aus einer Retorte destillirt, so sammelt sich in der Vorlage ein hellgelbes Oel, welches sehr bald zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Durch Krystallisation dieses Productes aus warmem Alkohol erhält man reichliche Mengen einheitlicher glänzender Nadeln, welche constant bei 71° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{26}H_{18}$ besitzen:

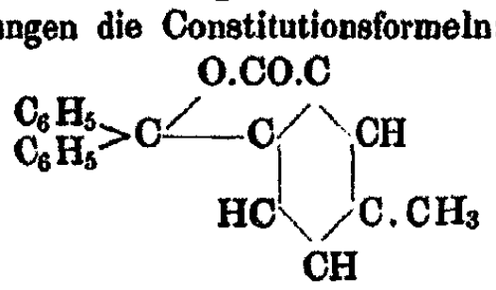
	Berechnet	Gefunden
C	93.02	93.09 pCt.
H	6.98	6.96 »

Der also gemäss der Gleichung:

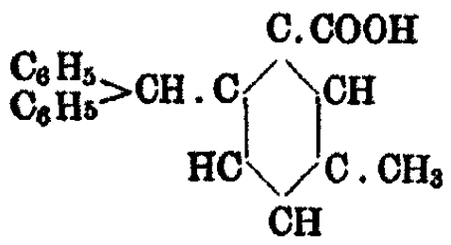
$$[(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3CH_3 \cdot CO_2]_2Ba + Ba(OH)_2 = 2BaCO_3 + H_2O + 2(C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3,$$

entstandene Kohlenwasserstoff ist reines Paramethyltriphenylmethan. Eine sorgfältige Vergleichung ergab in der That seine Identität mit dem nach E. und O. Fischer[1]) aus Phenylparatolylcarbinol und Benzol durch Wasserentziehung erhaltenen Kohlenwasserstoffe.

Die Bildung des Paramethyltriphenylmethans bei der beschriebenen Zersetzung beweist, dass in der Methyltriphenylmethanorthocarbonsäure und also auch in dem Methyldiphenylphtalid aus Diphenylmetaxylylmethan die Methylgruppe dem Benzhydrolrest gegenüber die Parastellung einnimmt. Es kommen also den genannten Verbindungen die Constitutionsformeln:



und



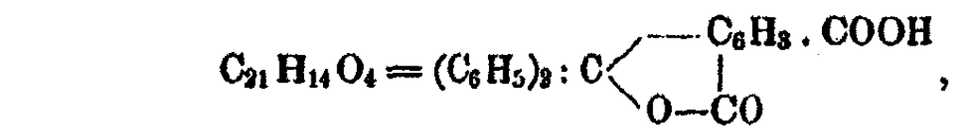
zu, und es muss das Diphenylmetaxylylmethan, aus welchem sie durch Oxydation entstanden sind, ein unsymmetrisches Triderivat des Benzols sein.

Untersuchung der in die Sodalösung übergegangenen Säuren.

Die vom Methyldiphenylphtalid und Chromoxydhydrat abfiltrirte gelbe alkalische Lösung wurde mit Thierkohle möglichst entfärbt und dann mit Salzsäure übersättigt, wobei ein reichlicher flockiger Niederschlag entstand. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation dieses Niederschlages aus Eisessig und Alkohol erhielt ich eine geringe

[1]) Ann. Chem. Pharm. 194, 263.

Menge einheitlicher bei 228° schmelzender Krystalle von der Zusammensetzung $C_{21}H_{14}O_4$, in den Mutterlaugen befand sich aber ausserdem eine bedeutende Quantität eines Säuregemenges, dessen Trennung mir nicht gelungen ist. Löst man dieses Säuregemenge in überschüssiger Natronlauge und behandelt die Lösung mit genügenden Mengen von Kaliumpermanganat, so resultirt das Natriumsalz der bei 228° schmelzenden Säure, des Endproductes der Oxydation des Diphenylmetaxylylmethans, welches ich allein näher untersucht habe. Zur Darstellung dieser Säure in grösseren Mengen, wurde das rohe Säuregemenge in überschüssiger Natronlauge gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung eine gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat solange portionsweise zugesetzt, bis auch nach längerem Erwärmen die Flüssigkeit die rothe Färbung beibehielt. Hierauf wurde der Ueberschuss des Oxydationsmittels durch einige Tropfen Alkohol zerstört, die farblose Flüssigkeit von dem Manganhyperoxyd abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure übersättigt. Der ausgeschiedene weisse, käsige Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen, vollkommen gleichartigen Krystalle lieferten bei den Analysen zur Formel einer Diphenylphtalidcarbonsäure,



stimmende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	76.36	76.48	76.42 pCt.
H	4.24	4.15	4.28 »

Die Diphenylphtalidcarbonsäure aus Diphenylmetaxylylmethan ist unlöslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Beim Abkühlen der warmen alkoholischen Lösungen bildet sie grosse, tafelartige, zu Drusen vereinigte Krystalle. Diese Krystalle sind vollkommen durchsichtig und enthalten Krystallalkohol. Beim Liegen an der Luft werden sie bald matt, verwittern und nehmen einen Perlmutterglanz an; in einer mit Alkoholdämpfen gesättigten Atmosphäre halten sie sich ohne Veränderung. Diese Verbindung ist sehr unbeständig, an der Luft zersetzt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und entwickelt fortwährend Alkoholdämpfe. Die frisch bereiteten, vollkommen durchsichtigen Krystalle verlieren nach zweitägigem Liegen an der Luft 11.63 pCt. an Gewicht, was der Formel $C_{21}H_{14}O_4 + C_2H_6O$ entspricht. Die bei 110° getrocknete Säure schmilzt constant bei 228° und destillirt ohne Veränderung bei hoher Temperatur. Sie ist einbasisch und bildet meist ziemlich schwer in Wasser, leichter in 70 procentigem Alkohol lösliche Salze.

Das Baryumsalz, durch Fällung einer Lösung der Säure in Ammoniak erhalten, krystallisirt schwierig.

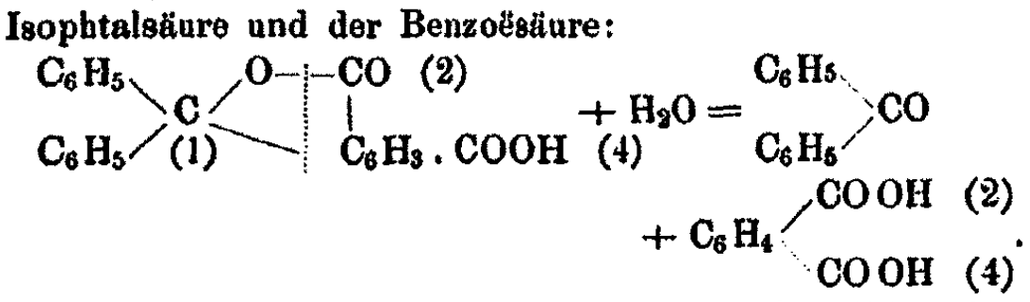
Das Calciumsalz krystallisirt aus 70 procentigem Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln, welche Krystallwasser enthalten und die Zusammensetzung $(C_{21}H_{13}O_4)_2Ca + 3H_2O$ haben.

	Berechnet	Gefunden
Ca	5.32	5.21 pCt.
H_2O	7.18	7.35 »

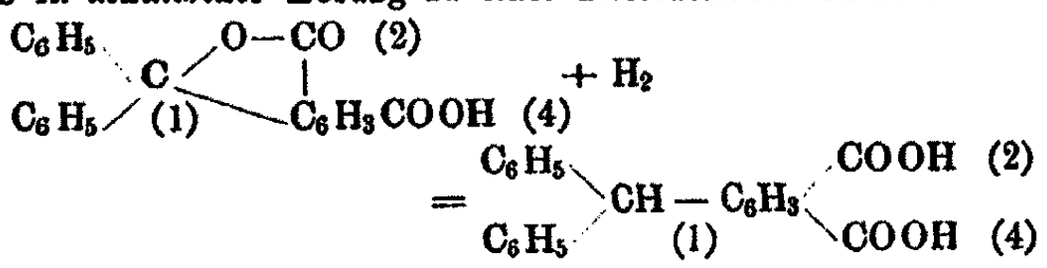
Das Silbersalz, $C_{21}H_{13}AgO_4$, ist in Wasser unlöslich, aus 70procentigem Alkohol krystallisirt es in haarfeinen, weissen Nädelchen.

	Berechnet	Gefunden
C	57.71	57.86 pCt.
H	2.97	2.93 »
Ag	24.71	24.67 »

Bei der Einwirkung von schmelzenden Alkalien wird die Diphenylphtalidcarbonsäure aus Diphenylmetaxylylmethan ganz analog ihrem Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan zersetzt. Destillirt man die Säure mit einem Ueberschuss von Barythydrat, so resultiren Benzophenon und Benzol, beim vorsichtigen Schmelzen mit Aetzkali bis zur Braunfärbung der Masse erhält man neben Benzophenon die Salze der Isophtalsäure und der Benzoësäure:



Tripenylmethandicarbonsäure (1, 2, 4). Die eben beschriebene Anhydrosäure wird, analog ihrem Isomeren, durch Zinkstaub in alkalischer Lösung zu einer zweibasischen Säure reducirt:



Die Lösung der Phtalidsäure in überschüssiger Natronlauge wurde andauernd mit Zinkstaub gekocht, dann abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert. Der enstandene weisse, käsige Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus warmem, wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Es entstanden feine, glänzende Nadeln, welche in Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind. Sie schmelzen bei 278° und sublimiren theilweise bei einer hohen Temperatur. Die Analyse dieses Productes lieferte zur Formel einer Triphenylmethandicarbonsäure, $C_{21}H_{16}O_4$, stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	75.90	75.76	75.80 pCt.
H	4.82	5.02	5.03 »

Die erhaltene Säure ist äusserst ähnlich ihrem Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan; sie schmilzt bei derselben Temperatur und verhält sich ganz ähnlich zu verschiedenen Lösungsmitteln; verschieden sind nur die Eigenschaften der Salze, welche hier grösstentheils schwer löslich in Wasser und Alkohol sind. Die Baryum- und Calcium-Salze sind krystallinische Niederschläge und werden durch Fällung einer Lösung der Säure in Ammoniak mit Baryum- resp. Calciumchlorid erhalten.

Das Baryumsalz bildet perlmutterglänzende, mikroskopische Blättchen, es ist wasserfrei.

Das Calciumsalz bildet verfilzte, mikroskopische Nädelchen; es enthält Krystallwasser und hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}CaO_4 + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Ca	9.85	9.84 pCt.
H_2O	8.87	8.92 »

Das Silbersalz ist ein käsiger, in Wasser und in Alkohol unlöslicher Niederschlag, es hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{14}Ag_2O_4$.

	Berechnet	Gefunden
Ag	39.56	39.47 pCt.

Beim Destilliren mit überschüssigem Barythydrat liefert die Säure glatt, ohne Nebenproducte, Triphenylmethan; bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat wird sie in die bei 228° schmelzende Diphenylphtalidcarbonsäure zurückverwandelt.

Auch zu wasserentziehenden Substanzen verhält sich die eben beschriebene zweibasische Säure ganz wie ihr Isomeres aus Diphenylparaxylylmethan. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte mit grüngelber Farbe; beim vorsichtigen Erwärmen wird die Lösung erst dunkelgrün, dann indigoblau und endlich purpurroth; aus der erkalteten rothen Flüssigkeit werden bei Wasserzusatz amorphe, dunkelbraune Flocken complicirter Condensationsproducte gefällt.

II. Diphenylorthoxylylmethan.

Bei der Darstellung von grösseren Mengen reinen Orthoxylols, welche zu meinen Versuchen nöthig waren, stiess ich auf bedeutende Schwierigkeiten. Drei verschiedene käufliche Xylolsorten, welche ich nach dem Verfahren von Jacobsen[1]) auf Orthoxylol verarbeitete,

[1]) Diese Berichte X, 1009.

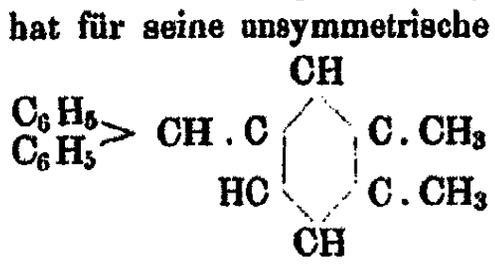
gaben nur äusserst geringe Mengen dieses Kohlenwasserstoffes, weshalb ich vorläufig aus käuflichem, flüssigem Orthobromtoluol synthetisch ein an Orthoxylol reiches Gemenge darstellte und dann aus diesem den reinen Kohlenwasserstoff nach Jacobsen abschied. In der letzten Zeit wandte ich bei meinen Versuchen auch das aus der Fabrik von Langfeld und Reuter bezogene reine Orthoxylol an.

Die Condensation von Benzhydrol mit reinem Orthoxylol wurde ganz wie bei der Anwendung seiner Isomeren vermittelst Phosphorsäureanhydrid ausgeführt. Nach zweimaliger Destillation des Productes erhielt ich ein hellgelbes Oel, welches sehr bald zu einer festen Krystallmasse erstarrte und bei der Krystallisation aus Alkohol sofort eine reichliche Ausbeute an vollkommen gleichartigen Krystallen lieferte. Auch hier bildet sich wesentlich nur ein Kohlenwasserstoff, aus 50 g Benzydrol erhielt ich leicht über 50 g einheitliche Krystalle und nur ganz geringe Mengen öliger Beimengungen aus den letzten alkoholischen Mutterlaugen. Die Analyse des Kohlenwasserstoffes ergab zur Formel $C_{21}H_{20} = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	92.65	92.44	92.60 pCt.
H	7.35	7.29	7.21 »

Das Diphenylorthoxylylmethan ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Beim Eindampfen seiner alkoholischen Lösungen krystallisirt es leicht in langen, glänzenden Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen. Es schmilzt bei 68.5° und destillirt über 360°. Aus seinen Lösungen, sowie aus dem geschmolzenen Zustande krystallisirt es viel leichter, als sein Isomeres aus Metaxylol.

Dem Diphenylorthoxylylmethan können theoretisch zwei Constitutionsformeln zukommen, indem der Rest $(C_6H_5)_2CH$ — den zwei Methylgruppen des Orthoxylols gegenüber entweder eine benachbarte (1, 2, 3 = 1, 5, 6), oder eine unsymmetrische (1, 3, 4 = 1, 4, 5) Lage einnehmen kann. Die Untersuchung der Oxydationsproducte des Kohlenwasserstoffes hat für seine unsymmetrische Constitution:



entschieden.

Die Oxydation des Diphenylorthoxylylmethans verläuft verschieden, je nach der Natur des angewandten Oxydationsmittels. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wirkt nur äusserst langsam ein, Chromsäure oder Kaliumpermanganat in einer Lösung in Essigsäure verbrennen den grössten Theil des Kohlenwasserstoffes zu Kohlensäure und Wasser, während kochende verdünnte Salpetersäure ein dunkles,

harzartiges, viel Nitroverbindungen enthaltendes Product liefert. Die Anwendung der Fittig'schen Oxydationsmischung erwies sich auch im vorliegenden Falle am bequemsten. Je 5 g Kohlenwasserstoff, 20 g Kaliumbichromat und 28 g Schwefelsäure, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt, wurden während 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene dunkelbraune, fast feste Masse wurde hierauf von der grünen Lösung abfiltrirt und mit einer kochenden Sodalösung behandelt, wobei sich ein grosser Theil derselben löste, ein Theil zusammen mit dem Chromoxydhydrat ungelöst zurückblieb.

Der in Soda unlösliche Rückstand ist von einem ähnlichen, bei der Oxydation des Diphenylparaxylylmethans oder des Diphenylmetaxylylmethans erhaltenen Rückstande wesentlich verschieden, da in ihm keine Verbindung mit dem Charakter eines Phtalidderivates enthalten ist. Extrahirt man denselben mit Aether, schüttelt die ätherische Lösung zur Entfernung der letzten Säurespuren mit Natronlauge aus, so erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, welches unter keinen Bedingungen krystallisirt. Dieses ölige Product liefert auch bei andauerndem Kochen mit alkoholischer Kalilösung keine Spur eines in Wasser löslichen organischen Salzes und bleibt bei dieser Behandlung ganz unverändert. Dasselbe Resultat erhielt ich bei verschiedenen Versuchen, in welchen verschiedene Mengen des Oxydationsgemisches angewandt wurden und die Dauer der Reaction verschieden variirt wurde; unter keinen Bedingungen konnte aus Diphenylorthoxylylmethan ein in wässrigen Alkalien lösliches Phtalidderivat erhalten werden. Wird das ölige, indifferente Product mit einer frischen Oxydationsmischung gekocht, so entstehen neue Mengen von Säuren, während wiederum eine gewisse Menge eines indifferenten Oeles zurückbleibt. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Behandlung: Kochen mit einem Ueberschusse des Oxydationsgemisches und Extraction des Productes mit einer wässerigen Alkalilösung erhielt ich schliesslich im Rückstande eine sehr geringe Menge eines Oeles, welches bei starker Abkühlung krystallinisch erstarrte und sich als reines Benzophenon[1]) erwies.

Das Fehlen eines indifferenten Phtalidderivates unter den Oxydationsproducten des Diphenylorthoxylylmethans wird durch die oben angeführte Constitutionsformel dieses Kohlenwasserstoffes einfach erklärt. Im Molekül desselben fehlt die Orthostellung des Restes

[1]) Wie ich mich neuerdings überzeugt habe, bilden sich geringe Mengen von Benzophenon auch bei der Oxydation von Triphenylmethan und von allen seinen von mir untersuchten Homologen als Nebenproduct; namentlich bei der Anwendung eines grossen Ueberschusses des Oxydationsmittels und bei lange andauernder Einwirkung.

$(C_6H_5)_2CH$— zu einer der beiden Methylgruppen, was ja die Möglichkeit der Bildung von Phtalidderivaten bedingt und wodurch das Diphenylorthoxylylmethan sich wesentlich von seinen beiden Isomeren unterscheidet.

Die bei der Behandlung des rohen Oxydationsproductes mit Soda erhaltene Lösung enthält die Salze mehrerer Säuren. Beim Ansäuern mit Salzsäure liefert sie einen klebrigen, harzartigen Niederschlag, aus welchem ich auf keine Art einheitliche Verbindungen isoliren konnte. Behandelt man dieses offenbar complicirte Säuregemisch in alkalischer Lösung mit einem Ueberschusse von Kaliumpermanganat, so resultirt das Salz einer einzigen wohlcharakterisirten Säure — des Endproductes der Oxydation von Diphenylorthoxylylmethan, welches ich allein näher untersucht habe. Es wurde das unkrystallinische Säuregemisch in überschüssiger Natronlauge gelöst und zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung eine concentrirte Kaliumpermanganatlösung so lange zugesetzt, bis ihre rothe Färbung sich nur langsam veränderte. Der Ueberschuss des Oxydationsmittels wurde durch etwas Alkohol zerstört, die farblose Lösung von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirt und mit Salzsäure angesäuert. Es schied sich ein deutlich krystallinischer, weisser Niederschlag aus, der einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Analysen dieses bei 110° getrockneten Productes lieferten zur Formel einer Triphenylcarbinoldicarbonsäure, $C_{21}H_{16}O_5 = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_3(COOH)_2$, stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	72.41	72.20	72.56 pCt.
H	4.59	4.75	4.76 »

Die Triphenylcarbinoldicarbonsäure, als Endproduct der Oxydation des Diphenylorthoxylylmethans, unterscheidet sich wesentlich von den aus den isomeren Kohlenwasserstoffen entstehenden einbasischen Anhydrosäuren. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig; aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie nicht, sondern hinterbleibt beim Verdunsten in der Form eines zähen Syrups, welcher nur allmählich zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarrt. In Benzol ist sie schwer löslich und fast gar nicht löslich in Ligroïn. In kochendem Wasser löst sie sich ziemlich leicht; beim Erkalten werden die wässerigen Lösungen erst milchig trübe und scheiden dann eine seideglänzende, aus feinen, verfilzten Nadeln bestehende Masse ab. Die Salze der Triphenylcarbinoldicarbonsäure sind, mit Ausnahme der Salze der Alkalien, sehr schwer löslich in Wasser und in Alkohol und werden durch Fällung einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat, Chlorcalcium, Chlorbaryum etc., erhalten. Es sind meist amorphe Niederschläge, deren Metallgehalt den Salzen einer zweibasischen Säure entspricht.

Das Silbersalz, $C_{21}H_{14}Ag_2O_5$, ist amorph; es schwärzt sich bald am Tageslichte.

	Berechnet	Gefunden	
C	44.84	44.89	— pCt.
H	2.49	2.79	— »
Ag	38.43	38.34	38.49 »

Das Baryumsalz, $C_{21}H_{14}BaO_5$, und das Calciumsalz, $C_{21}H_{14}CaO_5$, enthalten Krystallwasser und verlieren dasselbe theilweise im Exsiccator und vollständig bei 110°.

	Berechnet	Gefunden
Ba	28.36	28.29 pCt.
Ca	10.36	10.43 »

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten der Triphenylcarbinoldicarbonsäure beim Erwärmen. Sie beginnt bei 178° zu erweichen und schmilzt bei 180°, indem sie hierbei aufschäumt und sich glatt gemäss der Gleichung:

$$C_{21}H_{16}O_5 = C_{21}H_{14}O_4 + H_2O,$$

in Wasser und ihr Anhydrid zersetzt. Es verliert hierbei die Säure 4.98 pCt. Wasser (die obige Gleichung fordert 5.17 pCt. Wasser), welches in Dampfform entweicht, und die zurückbleibende geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten zu einem durchsichtigen, glasartigen, sehr spröden Körper. Das so erhaltene Anhydrid löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol; beim Verdunsten der Lösungen hinterbleibt es in Form einer amorphen, durchsichtigen Masse, welche bei hoher Temperatur sich bräunt und zersetzt. Wasser wirkt auf dasselbe selbst bei langem Kochen nicht ein und löst es nicht. Beim Kochen mit einer concentrirten wässerigen oder alkoholischen Aetzkalilösung wird es gelöst und liefert hierbei das Salz der Triphenylcarbinoldicarbonsäure. Die leichte Zersetzung der Triphenylcarbinoldicarbonsäure in Wasser und ein Säureanhydrid beim blossen Erwärmen erinnert an eine ähnliche Eigenschaft der Phtalsäure, mit welcher die Säure die relative Orthostellung beider Carboxylgruppen gemein hat.

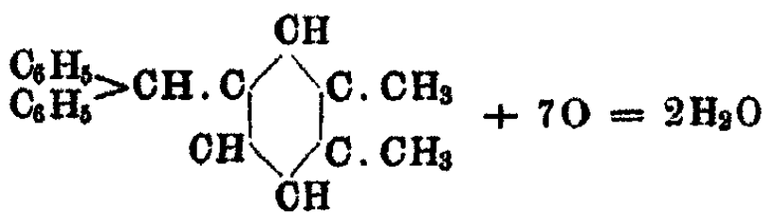
Gegen Reductionsmittel ist die Triphenylcarbinoldicarbonsäure sehr beständig, sie wird weder durch Natriumamalgam, noch durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung verändert und, ähnlich wie im Triphenylcarbinol, gelingt es nicht, in ihr das alkoholische Hydroxyl durch ein Wasserstoffatom zu ersetzen.

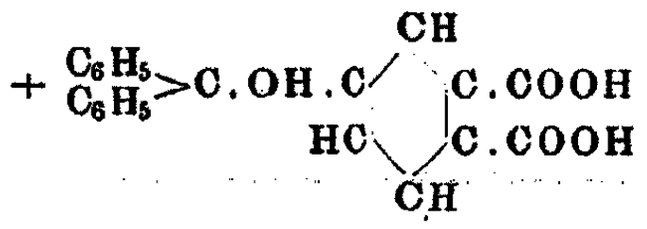
Das Vorhandensein eines alkoholischen Hydroxyls in der Triphenylcarbinoldicarbonsäure ergiebt sich aus ihrem Verhalten bei der Destillation mit Alkalien. Wird die Säure mit überschüssigem Barythydrat zusammengeschmolzen und die trockene Masse aus einer Retorte destillirt, so erhält man in der Vorlage eine bedeutende Menge

von reinem bei 158° schmelzendem Triphenylcarbinol, gemäss der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C(OH)\cdot C_6H_3(COOH)_2 = 2CO_2 + (C_6H_5)_3C.OH.$$

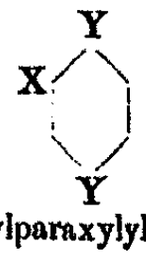
Wie aus Obigem ersichtlich, ist das Endproduct der Oxydation des Diphenylorthoxylylmethans eine zweibasische Alkoholsäure. Bei ihrer Bildung sind unter dem Einflusse des Oxydationsmittels in dem Kohlenwasserstoffe beide Methylgruppen in Carboxyle und das Radical :CH. in :C.OH übergegangen:





Die entstandene Säure ist existenzfähig und liefert entsprechende Salze; sie geht nicht, wie ihre Isomeren aus Diphenylparaxylylmethan und Diphenylmetaxylylmethan, in eine Anhydrosäure über, da sie keine Carboxylgruppe in einer Orthostellung zum Radical :C.OH enthält.

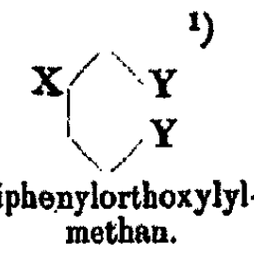
Alle drei von mir untersuchten Diphenylxylylmethane sind also unsymmetrische Triderivate des Benzols:



Diphenylparaxylylmethan



Diphenylmetaxylylmethan



Diphenylorthoxylylmethan.

Bei der Condensation des Benzhydrols mit den drei isomeren Xylolen nimmt also der einen Benzolwasserstoff ersetzende Rest $(C_6H_5)_2CH$— den zwei Methylgruppen gegenüber stets eine unsymmetrische Stellung ein. Es wiederholt sich hier also die bemerkenswerthe, zuerst von Körner[2]) und Wroblewsky[3]) an einfachen Triderivaten des Benzols beobachtete Regelmässigkeit: bei der directen Einführung eines Substituenten an Stelle eines Wasserstoffatoms in irgend ein Biderivat des Benzols entsteht vorzüglich ein unsymmetrisches Triderivat.

---

[1]) Wenn $X = (C_6H_5)_2CH.$, $Y = CH_3$.

[2]) Gazz. chim. 1874, 305.

[3]) Diese Berichte VII, 1060.

Trotz vieler Versuche ist es mir nicht gelungen, einheitliche Verbindungen aus den Einwirkungsproducten von Brom, concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure auf die isomeren Diphenylxylylmethane zu isoliren. Alle drei isomeren Kohlenwasserstoffe verhalten sich ganz ähnlich zu den genannten Reagentien und liefern stets complicirte Gemische mehrerer Verbindungen.

Bei der Einwirkung von Brom auf eine Lösung in Schwefelkohlenstoff entwickelt sich reichlich, besonders unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes, Bromwasserstoff, und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt eine klebrige, Brom enthaltende, dickflüssige Masse.

In concentrirter Schwefelsäure bei andauerndem Erwärmen und in rauchender Schwefelsäure schon in der Kälte lösen sich die isomeren Kohlenwasserstoffe mit gelber Farbe und bilden hierbei complicirte Gemische von mehreren in Wasser löslichen unkrystallinischen Sulfosäuren.

Rauchende Salpetersäure löst die Kohlenwasserstoffe zu einer hellgelben Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser amorphe, weisse Flocken von Nitroderivaten gefällt werden. Kocht man dieselben, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure, so entstehen Oxydationsproducte, welche in Lösung mit Zinkstaub behandelt, intensiv rothe, dem Fuchsin ähnliche Farbstoffe liefern. Es verhalten sich also die drei isomeren Diphenylxylylmethane beim aufeinanderfolgenden Nitriren, Oxydiren und Amidiren ähnlich, wie es E. und O. Fischer für das Triphenylmethan gefunden haben, indem sie hierbei dem Fuchsin ähnliche und vielleicht homologe Farbstoffe liefern.

St. Petersburg, November 1886.

Berichtigungen:

Jahrg. XIX, No. 13, S. 2349, Z. 6 v. o. lies: »**Ditolylthioharnstoff**« statt »Dibenzylthioharnstoff«.

» » » 15, » 2695, Z. 19 v. u. lies: »7.35« statt »2.35«.

» » » 15, » 2696, » 1 v. u. lies: »**über**« statt »ungefähr bei«.

» » » 15, » 2697, » 18 v. u. lies: »**wenn dieses keine freie**« statt »auch wenn dieses einen Ueberschuss von«.

» » » 15, » 2698, Z. 9 u. 10 v. o. lies: »**der grüne Körper**« statt »sie«.

» » » 15, » 2701, » 18 u. 19 v. u. lies: »**noch**« statt »**sondern direct**«.

» » » 15, » 2702: Die Anm. bezieht sich nur auf die erste Analyse

» » » 15, » 2703, Z. 14 u. 15 v. o. lies: »**nur**« statt »**selbst**« und »**wobei sich**« statt »**da sich hiebei**«.

» » » 15, » 2703 » 13 v. u. lies: »**farbige**« statt »**übelriechende**«.

» » » 15, » 2707 » 7 v. u. lies: »**Metallreichere Salze konnten nicht erhalten werden**«.

» » » 15, » 2708 » 3 u. 4 v. o. lies: »**Trioxypyridin verwandelt sich leicht in das Anhydrid . . .**« statt »verwandelt sich . . . . . letztere«.

» » » 15, » 2714 » 17 v. o. lies: »60« statt »6«.

» » » 15, » 2715 » 21 v. o. lies: Dichlor**di**äthoxyamidopyridin«.

Nächste Sitzung: Montag, 13. December 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 13. December 1886.

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

Der Vorsitzende beklagt, der Versammlung von dem schmerzlichen Verlust Kenntniss geben zu müssen, welchen die Deutsche chemische Gesellschaft ebenso wie die Universität und Akademie, wie die mineralogische Wissenschaft und zahlreiche Freunde durch den Tod des

Prof. Dr. MARTIN WEBSKY
in Berlin

erlitten hat.

In der Erwartung, dass uns ausführlichere Mittheilungen zugehen werden, müssen wir uns heute mit einigen wenigen Angaben über den Lebensgang des so frühe dahingeschiedenen Gelehrten begnügen.

Am 17. Juli 1824 zu Wüstegiersdorf in Schlesien geboren, erhielt Martin Websky seine Erziehung auf dem Friedrich-Wilhelms-Gymnasium in Berlin, welches er im Jahre 1843 verliess, um sich dem Bergfache zu widmen. Zu dem Ende beschäftigte er sich zunächst, den Vorschriften für die Ausbildung in der Berg-, Hütten- und Salinen-Verwaltung entsprechend, mit praktischen Arbeiten auf verschiedenen schlesischen Bergwerken und studirte alsdann in Bonn und Berlin, sowie schliesslich auf der Bergakademie in Freiberg. Nachdem er seine Studien vollendet und die Prüfung als Bergreferendar bestanden hatte, wurde er 1852 zum Ober-Einfahrer in Kupferberg ernannt, um zwei Jahre später bei dem Königl. Bergamte zu Tarnowitz als Bergmeister einzutreten, in welcher Stellung er bis zum Jahre 1861 verblieb. Während dieser amtlichen Thätigkeit hatte er nicht aufgehört, sich wissenschaftlich zu beschäftigen und bereits eine Reihe von mineralogischen Untersuchungen ausgeführt, welche die Aufmerksamkeit der betreffenden Kreise auf den jungen Gelehrten gelenkt hatte.

Als im Jahre 1862 die Umgestaltung der preussischen Bergverwaltung erfolgte, trat Websky als Oberbergrath in das Oberbergamt in Breslau ein, schied aber schon nach kurzer Zeit, weil er einer ihm unerfreulichen Versetzung nach Dortmund entgehen wollte, aus dem preussischen Staatsdienste aus, um sich ausschliesslich der mineralogischen Forschung zu widmen. Auch zögerte die philosophische Facultät der Universität Breslau keinen Augenblick, eine so bedeutende Kraft für den Unterricht in der Mineralogie zu gewinnen, indem sie Websky zum Dr. phil. *honoris causa* ernannte und ihm die *venia legendi* verlieh. Schon nach wenigen Jahren (1868) wurde Websky ausserordentlicher Professor, um im Jahre 1874 als Nachfolger von Gustav Rose an die Universität und in die Akademie der Wissenschaften in Berlin berufen zu werden.

Die zahlreichen mineralogischen Arbeiten des Dahingeschiedenen, welche sowohl in der Entdeckung neuer, als in der schärferen Präcisirung älterer Mineralien, zumal aber in der Lösung schwieriger Aufgaben der messenden und beschreibenden Krystallographie bestehen, sind zum Theil in der Zeitschrift der Deutschen geologischen Gesellschaft, zum Theil in den Sitzungsberichten der Königl. preussischen Akademie der Wissenschaften veröffentlicht.

Zu seiner Thätigkeit als Docent hatte sich in den letzten Monaten die sorgenvolle Mühewaltung hinzugestellt, welche die Uebersiedelung der Sammlungen aus dem Universitätsgebäude nach dem neuen Museum in der Invaliden-Strasse ihm auferlegte; allein diese doppelte Anstrengung hinderte den bereits Leidenden nicht, sich noch immer rastlos wissenschaftlichen Aufgaben zu widmen. Noch am 25. November, während er schon auf dem Krankenbette lag, von dem er sich nicht mehr erheben sollte, wurde der Akademie seine Abhandlung: »Ueber Caracolit und Percylit« von Hrn. Justus Roth mitgetheilt. Bereits am folgenden Tage, am 26. November, war Websky aus dem Kreise der Lebenden geschieden; eine Woche später, am 6. December, war ihm seine Gattin in den Tod gefolgt!

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken des Dahingeschiedenen zu ehren, von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 28. November 1886.

Derselbe theilt ferner mit, dass in Gemässheit des § 16 der Statuten die Sitzungen der Gesellschaft im Jahre 1887 an den folgenden Tagen und zwar wie bisher im grossen Hörsaale des ersten chemischen Instituts in Berlin stattfinden werden.

Januar	am	10.	und	24.
Februar	»	14.	»	28.
März	»	14.	»	28.
April	»	—	»	25.
Mai	»	9.	»	23.
Juni	»	13.	»	27.
Juli	»	11.	»	25.
October	»	10.	»	24.
November	»	14.	»	28.
December	»	12.	»	—

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Brown, J. Campbell, Liverpool;
Eschweiler, Wilhelm,
Schneemann, Felix,
Zedl, Wilhelm,
Ziegenbruch, Ludwig,
Kipping, Fred, } München;
Foerster, Fritz, Berlin;
Hoffmann, Ludwig,
Strasser, Ludwig, } München;
Nadjarianz, Andreas,
Schniewind, R. A., } Berlin;
Seiler, Frédéric, Lausanne;
Jedlicka, Karl,
Giulini, Dr. Wilhelm, } Genève;
Jaekle, Alphons,
Loewy, Karl,
Werner, Alfred,
Wohlbrück, Fräulein Olga,
Weber, Julius Hugo, } Zürich;
Vesterberg, Albert, Upsala.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Martineau, Sidney, chem. Labor. d. Acad. d. Wissensch., München (durch R. Meyer und E. Bamberger);
Simenow, Wassily,
Rubzow, Peter, } chem. Univ.-Labor. St. Petersburg (durch M. Lwow und J. Bogomoletz);
Hullemann, T., chem. Labor. Leiden (durch J. M. van Bemmelen und C. Hensgen);
Ullrich, Dr. Ed., Farbwerke, Höchst a./M. (durch F. A. Kalckhoff und Alb. Cobenzl);

Noetzel, Wm., Istel, Dr. Ernst, } Farbwerke Griesheim a./M. (durch C. Eickemeyer und P. Senff);

Moye, A., Grabengasse 9III, Heidelberg (durch A. Bernthsen und H. Schmitt);

Voigt, Dr. Karl, Assist., Braunschweig (durch H. Beckurts und R. Otto);

Fenton, H. G. H., Christs College, Cambridge (England) (durch S. Gabriel und S. Ruhemann);

Nithack, Dr. R., Director d. Cementfabr. Bredow b./Stettin (durch K. Kraut und F. Tiemann);

Anderson, James F., Friedrichstr. 49a III, Berlin (durch S. Gabriel und J. Obermeyer);

Pokorny, stud., Chemie-Schule Mülhausen i./E. (durch E. Nölting und Th. Stricker);

Edeleano, Lazar, Schmargendorfstr. 21, Friedenau (durch S. Gabriel und J. Obermeyer);

Mehne, Paul, Tieckstr. 2, Berlin (durch F. Tiemann und J. Biedermann);

Pauls, C. A., Middlesbró, Linthorpe (durch H. E. Roscoe und W. H. Perkin jr.);

Mayer, Carl, Kehrmann, Friedr., } Basel (durch J. Piccard und R. Nietzki);

Fay, Irving W., Seminary Hall, Montselier, U. S. A. (durch H. B. Hill und C. Loring Jackson);

Demuth, Dr. Robert, Johannisstr. 26, Göttingen (durch V. Meyer und L. Gattermann);

Biltz, Heinrich, Haefcke, Hermann, Schneider, Ernst, } Göttingen (durch V. Meyer und P. Jannasch);

Krusemann, H., Vleurgat 79, Brüssel, Gerlings, H. J., Rapenburg 35, Leiden } (durch J. M. van Bemmelen und C. Hensgen);

Bourgeois, Dr. Léon, 23 quai de la Tournelle, Paris (durch A. Etard und A. Verneuil);

Fürth, Ernst, Währingerstr. 10, Wien (durch J. Herzig und K. Natterer);

Seitz, Albr., Clever, Leop., Langsdorff, A. von, Mann, Heinr., Gronewey, Carl, Brennscheidt, Aug., Stiebel, Alb. Hugo, Salzmann, Heinr., } Laboratorium von Prof. Claus, Freiburg i./Br. (durch A. Claus und C. Willgerodt).

Vogt, Paul,
Seelemann, A.,
Burschell, E.,
Jacquet, Ad.,
Bergmann, W.,
} Laboratorium von Prof. Claus, Freiburg i./Br. (durch A. Claus und C. Willgerodt).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1934. Frear, William. The composition of soiling rye.
1935. —. The composition of food value of desiccated apple-pomace.
1936. Schulze, B. Studien über die Beziehungen der vorhandenen Wassermenge zu den Substanzverlusten beim Einsäuren von Vegetabilien.
1937. Forrer, Carl. Untersuchungen über den Phenylessigsäurealdehyd und über das Indirubin. Inaug.-Diss. Zürich 1882.
1938. Oppenheimer, Hugo. Beiträge zur Kenntniss des Terephtalaldehydes. Inaug.-Diss. München 1886.
1939. Hagemann, G. A. Studien über das Molecularvolumen einiger Körper. Aus dem Dänischen übersetzt von P. Knudsen. Berlin 1887.
1940. Losanitsch, S. M. Die Analysen von Belgrader Trinkwässern, Serbischen Mineralwässern und Serbischen fossilen Kohlen. Belgrad 1886.
395. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. Lfrg. 20. Breslau 1886.
554. Mohr's (Friedrich) Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Neu bearbeitet von A. Classen. 6. Aufl. Braunschweig 1887.
555. Stölzel, C. Die Metallurgie. Braunschweig 1863—1886.
149. Neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie, herausgegeben von C. Scheibler. Bd. 14—16. Berlin.

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

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 28. November 1886.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, A. Geyger, J. F. Holtz, G. Krämer, C. Liebermann, C. A. Martius, A. Pinner, E. Salkowski, C. Scheibler, F. Tiemann, H. Wichelhaus und W. Will.

1. Herr Tiemann berichtet Namens der in der Sitzung vom 27 Juni 1886 ernannten Commission über die mit der Buchhandlung R. Friedländer & Sohn gepflogenen Verhandlungen zum Abschluss eines neuen buchhändlerischen Vertrages. Der Vorstand genehmigt den von der Commission vorgelegten Vertragsentwurf und ermächtigt das Bureau auf Grund desselben, die Herren R. Friedländer & Sohn auf fernere drei Jahre als Commissionsbuchhandlung der Gesellschaft zu bestellen.

2. Das Bureau wird beauftragt, Nachforschungen darüber anzustellen, ob und in welcher Höhe Portoersparnisse dadurch erzielt werden können, dass von den nach dem Auslande zu expedirenden »Berichten« eine grössere Anzahl in einzelnen Ballen verpackt z. B. nach Frankreich, England, Nordamerica gesendet und daselbst erst von einem von der Commissionsbuchhandlung der Gesellschaft zu bestellenden Agenten der Post übergeben werden.

3. Der Schriftführer legt ein Schreiben der Herren H. Herzfeld und Genossen vor, das bereits im Protocoll der Gesellschaftssitzung vom 26. Juli 1886 abgedruckt ist. Die Unterzeichner bringen darin ein Amendement ein zu dem vom Vorstande gestellten und durch das Protocoll der Vorstandssitzung vom 27. Juni 1886 in vorschriftsmässiger Weise zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder gebrachten Antrage auf Abänderung des § 6 der Statuten. Der Vorstand ist einstimmig der Ansicht, dass durch dieses Amendement ein neuer Antrag auf Abänderung der Statuten geschaffen worden ist, welcher, weil nach dem 1. Juli eingebracht, laut § 24 der Statuten nicht mehr auf die Tagesordnung der diesjährigen ordentlichen Generalversammlung gesetzt werden kann.

4. Einem von dem Präsidenten der Gesellschaft Herrn Geh. Rath Prof. Dr. A. Kekulé im Verein mit den Herren R. Anschütz und O. Wallach gestellten Antrage entsprechend beschliesst der Vorstand:

I. eine möglichst vollständige Sammlung aller Inaugural-Dissertationen chemischen Inhalts anzulegen und

II. alljährlich eine Liste derselben in den »Berichten« zu veröffentlichen. Von jeder Dissertation sollen der Sammlung möglichst zwei Exemplare einverleibt werden, um eines derselben auf Verlangen auswärtigen Mitgliedern leihweise zur Verfügung stellen zu können. Der Bibliothekar wird mit der Ausführung dieses Beschlusses betraut.

5. Es wird beschlossen, in Zukunft von den für die Bibliothek einlaufenden Geschenken in den einzelnen Heften der »Berichte« nur grössere Monographien zu registriren, eine Liste der eingegangenen Zeitschriften, Dissertationen und kleineren Monographien aber am Jahresschluss zu veröffentlichen. Separatabdrücke sollen dem Ordner der Referate überwiesen und nicht im Einlauf für die Bibliothek verzeichnet werden.

6. Der Vorstand beschliesst auf Antrag des Göttinger Local-Comité's, die Ausführung des Wöhler-Denkmals nunmehr in Angriff zu nehmen. Der Vorsitzende berichtet, dass eine Reihe deutscher Künstler sich um die Ausführung des Denkmals bewirbt. Der Vorstand erklärt sich damit einverstanden, diese Künstler zur Herstellung von Modellen aufzufordern, spricht sich aber einstimmig gegen den

Vorschlag des Comité's aus, eine Kolossalbüste Wöhler's aufzustellen. Jedenfalls müsse die Frage vorläufig eine offene bleiben und in dem Programm den Künstlern die freie Wahl gelassen werden, entweder das Modell einer Statue oder einer Büste einzusenden.

7. Der Schriftführer verliest ein Schreiben des Königlichen Hofbuchhändlers Herrn A. Wentzel an den Vorstand. Es wird darin mitgetheilt, dass in der Nähe der Leipzigerstrasse Berlins der Bau eines Vereinshauses beabsichtigt werde, in welchem grössere wissenschaftliche Gesellschaften Aufnahme finden können. Es sollen in dem Vereinshause ausser einem von mehreren Gesellschaften gemeinsam zu benutzenden Sitzungssaale Räumlichkeiten für die Bibliotheken der einzelnen Gesellschaften, Wohnungen für Beamte u. s. f. geschaffen werden.

Der Vorstand erkennt an, dass dieses Project für die chemische Gesellschaft von besonderem Interesse ist, da dieselbe sich noch immer mit einem provisorischen Sitzungssaale begnügen müsse und gezwungen sei, Bibliothek und Bureau in Räumlichkeiten unterzubringen, welche sich immer mehr als unzureichend erweisen. Der Vorstand beauftragt daher Herrn F. Tiemann, diese Angelegenheit weiter zu verfolgen und ihm darüber Bericht zu erstatten.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

641. Ad. Claus und E. Pieszcek: Ueber Orthoäthyltoluol und die Oxydation in Orthostellung zweifach alkylirter Benzolderivate durch Kaliumpermanganat.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 30. Novbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Für die Oxydation von Orthoxylol durch übermangansaures Kali findet sich in den Lehrbüchern die Angabe, dass dabei zunächst Orthotoluylsäure und aus dieser weiter Phtalsäure gebildet werde. Die von mir und Mann[1]) bei den Oxydationsversuchen mit Orthoäthyltoluol gemachten Erfahrungen haben uns veranlasst, die Oxydationswirkungen von Kaliumpermanganat auf solche Benzol-

[1]) Diese Berichte XVIII, 1123.

abkömmlinge, in denen sich zwei Alkylseitenketten in Orthostellung befinden, im Allgemeinen näher zu studiren.

Gleich bei den ersten Versuchen, die wir mit Orthoxylol vornahmen, waren wir in der Lage, zu constatiren, dass die oben citirte Angabe über die Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs wenigstens in ihrem ersten Theil absolut unrichtig ist. Es ist auf keine Weise möglich, die Oxydation des Orthoxylols mit Permanganat so zu leiten, dass sie bei der Bildung von Orthotoluylsäure stehen bleibt. Mag man in der Kälte, oder in Siedehitze, oder bei einer mittleren Temperatur den Oxydationsprocess verlaufen lassen, immer wird nur Phtalsäure gebildet; und wenn man eine zur Ueberführung der ganzen in Reaction gezogenen Xylolmenge in dieses Oxydationsproduct nicht genügende Quantität Permanganat anwendet, so bleibt eine entsprechende Menge Orthoxylol unverändert. Bei unseren Versuchen, bei denen die sich für die Oxydation zu Toluylsäure berechnenden Mengen Permanganat angewendet wurden, konnten wir bei Anwendung von 5 g Orthoxylol in einem Fall 2.3 g, in einem anderen Fall 2.2 g, also fast genau die Hälfte des angewandten Kohlenwasserstoffs, in reinem Zustand wiedergewinnen. Bei Anwendung von 20 g Xylol wurden unter gleichen Umständen 9.7 g resp. 9.6 g unverändert wiedererhalten. Als Oxydationsproduct wurde nur Orthophtalsäure erhalten, welche sofort den Schmelzpunkt 208—210° C. zeigte und ein Sublimat vom Schmelzpunkt 127° C. ergab. Auch die Mengen, in welchen diese Säure aus den einzelnen Versuchen hervorging, entsprechen recht genau der Berechnung, welche sich für die Oxydation gerade der Hälfte des in Reaction gebrachten Kohlenwasserstoffs in Phtalsäure ergiebt. — Beim Nachforschen nach der Originalarbeit, aus welcher die Lehrbücher ihre unrichtige Angabe über die Entstehung der Orthotoluylsäure entnommen haben, habe ich keine andere Quelle finden können, als in der Mittheilung Jacobsen's über die Gewinnung des Orthoxylols aus dem Theeröl[1]). Offenbar ist das dort (l. c. S. 1013) erwähnte Orthoxylol, bei dessen Oxydation durch Permanganat neben Phtalsäure noch eine einbasische, bei 104° C. schmelzende Säure entstand, nicht ganz frei von Metaxylol gewesen, und die als Orthotoluylsäure angesprochene Säure wird wohl nicht ganz reine, daher um einige Grade zu niedrig schmelzende Metatoluylsäure[2]) gewesen sein.

---

[1]) Diese Berichte X, 1010.

[2]) Nach Versuchen von mir und Burstert (Inaug. Dissert., Freiburg i. B. 1886, p. 9) wird Metaxylol durch die für die Bildung von Metatoluylsäure sich berechnende Menge Kaliumpermanganat nicht glatt in diese Säure

Da es uns bei mehrfacher Wiederholung der Versuche keinmal gelang, auch nur eine Spur von Orthotoluylsäure nachzuweisen, so wird man wohl annehmen müssen, dass diese Säure überhaupt nicht als intermediäres Oxydationsproduct gebildet wird, sondern dass sich die Oxydation gleichzeitig auf beide Methylreste des Orthotoluols und auf einmal erstreckt. Dann muss sich aber weiter die Frage aufdrängen, ob fertig gebildete Orthotoluylsäure durch übermangansaures Kali überhaupt zu Phtalsäure oxydirt wird. Unsere Untersuchungen haben diese Frage bejaht, und zwar verläuft die Oxydation, wenn sie einigermassen vorsichtig ausgeführt wird, ganz glatt, so dass jede Bildung von Kohlensäure (durch weitergehende Oxydation der Phtalsäure) vermieden werden kann[1]).

Unsere Versuche über die Oxydation des Orthoäthyltoluols durch Kaliumpermanganat haben die früheren Angaben von Claus und Mann[2]) im Wesentlichen bestätigt. Von einer glatten Oxydation, analog der des Orthomethyltoluols zu Phtalsäure kann nicht im Entferntesten die Rede sein; doch verläuft die Reaction nicht unter allen Umständen immer in der gleichen Weise, sondern es hängt das Resultat einerseits von der Temperatur, bei welcher die Oxydation ausgeführt wird, andererseits auch von der Concentration der Chamäleonlösung ab.

Bei mittlerer Temperatur von etwa 15° C. wird das Orthoäthyltoluol von 5procentiger Permanganatlösung nur langsam oxydirt. Der Versuch wurde derart ausgeführt, dass 5 g des Kohlenwasserstoffs mit 200 ccm der 5procentigen Chamäleonlösung in eine verstopfte Flasche gebracht und unter häufigem Umschütteln und täglicher Zugabe der verbrauchten Permanganatmenge in feingepulverter Form (etwa 1 g pro Tag) so lange behandelt wurden, bis aller Kohlenwasserstoff verschwunden war. Um dieses zu erreichen, wurden 43 Tage in Anspruch genommen und im Ganzen gegen 55 g Kaliumpermanganat verbraucht, während der Gleichung:

$$C_6H_4{<}^{CH_3}_{C_2H_5} + 9\,O = C_6H_4{<}^{CO_2H}_{CO_2H} + 3\,H_2O + CO_2$$

39.5 g entsprechen. Aus der vom Braunstein abfiltrirten Lösung fiel beim Uebersäuern mit Salzsäure unter lebhafter Kohlensäureentwicklung ein nicht unbeträchtlicher, weisser Niederschlag heraus, der sich bei genauerer Untersuchung als Terephtalsäure erwies.

übergeführt, sondern, indem ein Theil des Metaxylols unverändert bleibt, entsteht stets ein Gemisch von Isophtalsäure und Metatoluylsäure.

[1]) Vergl. die Angaben von Fittig und Bieber: Ann. Chem. Pharm. 156, 244.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1123.

Durch wiederholtes Ausschütteln der von dieser Säure durch Filtration getrennten salzsauren Lösung mit Aether wurde, aber freilich in bedeutend geringerer Menge, noch ein anderes Product gewonnnen, das, in heissem Wasser löslich, leicht als ein Gemenge von Orthotoluylsäure und Phtalsäure erkannt wurde. Die erstere zeigte nach dem Sublimiren den Schmelzpunkt 103° C., während beim Sublimiren der letzteren die charakteristischen langen Nadeln des Anhydrids mit dem Schmelzpunkt 127° C. erhalten wurden. Doch ist hervorzuheben, dass die Mengen der beiden letzteren Säuren, welche unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen gebildet werden, so gering sind, dass das Material zu den erwähnten Bestimmungen aus einer Anzahl von Wiederholungen des Versuchs gesammelt werden musste. — Für die quantitative Bestimmung der entstandenen Terephtalsäure musste diese Säure durch Sublimation von gleichzeitig ausgefällter Kieselsäure, welche infolge der dauernden Berührung der alkalischen Lösung mit dem Reactionsgefäss von dieser aus dem Glase aufgenommen wird, getrennt werden. Aus 5 g des Kohlenwasserstoffs wurden in einem quantitativ ausgeführten Versuch nicht weniger als 1.3 g Terephtalsäure auf diese Weise isolirt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Oxydation des Orthoäthyltoluols mit 10procentiger Permanganatlösung bei einer Temperatur von 60° C. ausgeführt. Indem auch hier die Reactionsflüssigkeit durch tägliches Eintragen von entsprechenden Mengen gepulverten Permanganates möglichst auf der gleichen Concentration erhalten wurde, nahm der Versuch bis zum Verschwinden des Kohlenwasserstoffes durchschnittlich 24 mal 12stündiges Erwärmen in Anspruch. Als Resultat ergab sich bedeutend weniger Terephtalsäure, dagegen mehr Orthophtalsäure und gar keine Orthotoluylsäure. Aus 5 g Orthoäthyltoluol wurden nämlich erhalten: 0.75 g sublimirte Terephtalsäure und 0.2 g Orthophtalsäure.

Endlich wurde auch bei der Temperatur von 100° C. in einem, durch Einleiten von Wasserdampf im vollen Sieden erhaltenen Wasserbad die Oxydation vorgenommen. Hierbei zeigte sich ein Unterschied im Verlauf der Reaction, je nachdem von vornhereiu noch Kalihydrat — das doppelte Gewicht des angewandten Kohlenwasserstoffs — zugegeben war, oder nur übermangansaures Kali angewendet wurde. Im ersten Fall wurden noch geringe Mengen Terephtalsäure und Phtalsäure erhalten: aus 5 g Orthoäthyltoluol 2.3 g Terephtalsäure und 0.2 g Phtalsäure; in letzterem Fall dagegen entstand gar keine Terephtalsäure mehr und, abgesehen von Spuren von Phtalsäure, die sich noch gewinnen liessen, war eine totole Verbrennung eingetreten.

Um diese vollständige Verbrennung direct nachzuweisen, wurde der Versuch mit 0.272 g Orthoäthyltoluol in einem geeigneten Apparat quantitativ ausgeführt. Erhalten wurden 0.8766 g Kohlensäure, d. i. 97.7 pCt. von der sich theoretisch (= 0.8976 g Kohlensäure) berechnenden Menge.

In Gemeinschaft mit Hrn. Dyckerhoff, der zu der Zeit, als wir mit den oben beschriebenen Versuchen beschäftigt waren, eine Untersuchung über Orthocymol ausführte und sich im Besitz einer grösseren Menge dieses Kohlenwasserstoffs befand, haben wir auch mit dem Orthocymol die Oxydation durch Kaliumpermanganat vorgenommen. Die dabei erhaltenen Resultate entsprechen vollkommen dem Verhalten des Orthoäthyltoluols. Bei langsamer Oxydation in der Kälte wurden beträchtliche Mengen Terephtalsäure und geringe Mengen Orthophtalsäure erhalten. In einem Versuch 1.5 g der ersteren Säure aus 4 g Orthocymol. Bei forcirter Oxydation in der Siedehitze dagegen erfolgte so gut wie vollständige Verbrennung, wenigstens entstand keine Spur von Terephtalsäure.

Aus diesen Versuchen, deren Ausdehnung zunächst auf Orthodiäthylbenzol und Orthoäthylpropylbenzol ich mir vorbehalte, geht unzweifelhaft hervor, dass die Oxydation der Homologen des Orthoxylols nicht in der gleichen Weise, wie die Oxydation des Orthoxylols selbst bei Anwendung von Kaliumpermanganat als Oxydationsmittel verläuft, sondern dass das Vorhandensein eines mehr als 1 Kohlenstoffatom enthaltenden Alkylrestes den Oxydationsvorgang in eine andere Bahn einlenkt. Ob das auch, wenn beide in Orthostellung stehenden Alkyle mehr als 1 Kohlenstoffatom, aber beide gleich viel Kohlenstoffatome enthalten, zutrifft, darüber muss der Versuch entscheiden. Immerhin scheint es mir recht leicht möglich, dass Orthodiäthylbenzol, Orthodipropylbenzol etc. durch Permanganat wieder glatt zu Phtalsäure oxydirt werden. — Von nicht geringerem Interesse scheint mir die durch unsere Versuche constatirte Thatsache zu sein, dass bei langsamer Oxydation in der Kälte so verhältnissmässig bedeutende Mengen von Terephtalsäure gebildet werden, während diese Säure bei forcirter, schnell verlaufender Oxydation nicht entsteht. Offenbar beruht diese Bildung von Terephtalsäure auf einer secundären Reaction, in welcher die durch die erste Oxydationsphase erzeugten Spaltungsproducte zum Theil wieder zusammentreten.

Das zu unseren Versuchen verwendete Orthoäthyltoluol war nach dem Vorgang von Claus und Mann aus reinem Orthobromtoluol

(Siedepunkt: 180—181° C. [uncorr.]) und Bromäthyl mittelst der Fittig'schen Reaction dargestellt. Seinen Siedepunkt fanden wir constant zu 160° C. (uncorr.); von Claus und Mann ist 158—159° C. (uncorr.) angegeben. — Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C_9H_{12}
C	89.95	90.0 pCt.
H	10.19	10.0 »

Durch Bromiren mit etwas mehr, als der sich für 1 Molekül Brom berechnenden Menge Brom unter Anwendung von Eisen als Ueberträger in der Kälte entsteht:

Monobromorthoäthyltoluol, welches man nach zweimaligem Destilliren über Aetzkali als ein farbloses, constant bei 220—221° C. (uncorr.) siedendes Oel erhält. — Bei der Analyse wurden gefunden:

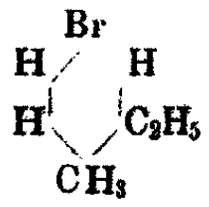
	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}Br$
C	54.24	54.27 pCt.
H	5.60	5.52 »
Br	40.17	40.21 »

Dieses Aethylbromtoluol zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen verdünnte Salpetersäure aus, so dass es mit Säure vom spec. Gewicht 1.2 anhaltend gekocht werden kann, ohne nachweisbare Veränderung zu erleiden; Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.1 wirkt im geschlossenen Rohre bei 150° C. noch nicht ein, sondern es muss längere Zeit auf 190—200° C. erhitzt werden, um eine Oxydation zu erzielen. In den erkalteten Röhren, die sich unter lebhafter Gasausströmung öffnen, befindet sich eine weisse, krystallinische, von einem gelben Oel durchdrungene Masse. Nach dem Auspressen zwischen Thonplatten und dem Behandeln mit Zinn und Salzsäure, um etwa entstandene Nitroverbindungen zu entfernen, wurde das Product aus heissem Wasser umkrystallisirt und sodann der Sublimation unterworfen. So gereinigt bildet die Substanz rein weisse, aus feinen Nädelchen bestehende, schneeähnliche Flocken, welche bei 118° C. (uncorr.) schmelzen, und bei der Analyse zu der Zusammensetzung der Bromtolylsäure führende Zahlen ergaben:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_7BrO_2$
C	44.05	44.65 pCt.
H	3.56	3.25 «
Br	36.80	37.20 «

In kaltem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, von heissem Wasser, so wie von Alkohol und von Aether wird sie leicht aufgenommen; mit den Alkalien, wie mit Kalk und Baryt bildet sie leichtlösliche, krystallisirende Salze, deren nähere Beschreibung noch vorbehalten bleiben muss. — Ihrem Schmelzpunkt nach, der auch nach wiederholtem Umkrystallisiren constant 118° C. blieb, ist diese Bromortho-

toluylsäure nicht identisch mit derjenigen, welche von Jacobsen[1]) aus dem, durch directe Bromirung dargestellten, Bromorthoxylol bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure dargestellt worden ist, denn für diese letztere ist der Schmelzpunkt zu 174°—176° bestimmt worden. Es ist das auffallend, weil von Jacobsen für seine Säure gerade die Structur in Anspruch genommen ist, welche sich auch für unsere Bromorthotoluylsäure allen Analogien nach ableitet, denn den wiederholt gemachten Erfahrungen entsprechend, dass die Methylgruppe kohlenstoffreicheren Alkylen gegenüber in der Orientirung der eintretenden Substituenten dominirt, wird man nicht anders annehmen können, als dass beim Bromiren des Orthoäthyltoluols, so lange nur ein Bromproduct entsteht, das Bromatom die Parastellung zum Methylrest einnimmt, dass also unserm Bromid die Structur:



zukommt; und da nun bei der Oxydation dieses Bromides evident der Aethylrest in die Carboxylgruppe übergeführt wird, so folgt für unsere Bromorthotoluylsäure mit nothwendiger Consequenz die Formel:

$$C_6H_3 . \overset{(1)}{C}H_3 . \overset{(2)}{C}O_2H . \overset{(4)}{B}r.$$

Bei der Oxydation des Bromorthoxylols, dem unzweifelhaft die Structur: $C_6H_3 . \overset{(1)}{C}H_3 . \overset{(2)}{C}H_3 . \overset{(4)}{B}r$ zukommt, ist es dagegen durch die Reaction selbst nicht klar, welcher der beiden Methylreste, ob der an Stelle 1, oder der an Stelle 2, in die Carboxylgruppe übergeführt wird, und der von Jacobsen (l. c.) aus der Kalischmelze, oder vielmehr aus der Natur der dabei entstehenden Methyloxybenzoësäure abgeleitete Schluss für die Constitution seiner Bromorthotoluylsäure scheint mir nicht so ohne Weiteres beweisend zu sein. Die Thatsache, dass die beiden erwähnten Bromorthotoluylsäuren nicht identisch sind, spricht im Gegentheil dafür, dass bei der Oxydation des Bromorthoxylols diejenige Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird, welche dem Bromatom gegenüber in Parastellung steht, dass also der Säure von Jacobsen die Structur:

$$C_6H_3 . \overset{(1)}{C}O_2H . \overset{(2)}{C}H_3 . \overset{(4)}{B}r$$

zukommt. — Jedenfalls werde ich es nicht unterlassen, die Versuche zur definitiven Entscheidung dieser Frage fortzusetzen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2375.

Durch Behandeln des Orthoäthyltoluols mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entstehen Gemenge von Nitroproducten, die nicht, auch nicht im luftverdünnten Raum, unzersetzt destillirbar sind. Mit Wasserdämpfen lassen sich dieselben jedoch übertreiben, und dadurch, dass wir die zuerst und die später übergehenden Partien fractionirt auffingen, konnten wir aus den ersteren ein Mononitroderivat, aus den letzteren ein Dinitroderivat isoliren. Beide bilden schwachgelbgefärbte Oele, die auch beim Abkühlen unter 0° C. nicht erstarren.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{11}NO_2$
C	65.24	65.45 pCt.
H	6.69	6.66 «
N	8.78	8.48 «

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}(NO_2)_2$
C	51.3	51.42 pCt.
H	4.86	4.76 «
N	13,63	13.33 «

Die Einwirkung von Schwefelsäure — am besten ein Gemisch von 3 Theilen englischer mit 1 Theil Pyro-Schwefelsäure — auf Orthoäthyltoluol scheint in der Kälte und bei Wasserbadtemperatur nicht wesentlich verschieden zu sein. In beiden Fällen entstehen zwei Sulfonsäuren, von denen die Eine nur in sehr geringer Menge auftritt und sich dadurch charakterisirt, dass Bleisalz wie Baryumsalz in Wasser schwerlöslich sind und sich beim Eindampfen der mit den entsprechenden Salzen der andern Sulfonsäure gemischten Lösungen als dünne Häute auf der Oberfläche ausscheiden; während die zweite Sulfonsäure, die in weitaus überwiegender Menge entsteht, in Wasser leichtlösliche, erst aus den concentrirten Lösungen krystallisirende Salze bildet. Dennoch ist eine scharfe Trennung der beiden Säuren — wir bezeichnen in üblicher Weise die Säure, welche schwerer lösliche Salze bildet, vorläufig als Orthoäthyl-α-sulfonsäure, die zweite Säure als β-Sulfonsäure — durch einfache fractionirte Krystallisation kaum zu erreichen, da die in Wasser schwerlöslichen Salze der α-Sulfonsäure in den Lösungen der entsprechenden Salze der β-Sulfonsäure bedeutend leichter löslich sind. Doch gelingt die Trennung vollkommen, wenn zu dem fractionirten Krystallisiren noch das fractionirte Ausziehen des nach dem vollständigen Eindampfen der concentrirten Lösung hinterbleibenden Rückstandes mit wenig kaltem Wasser wiederholt zu Hülfe genommen wird. — Die α-Sulfonsäure und ihre Salze haben wir noch nicht näher untersuchen können, da die uns zu Gebote stehenden Mengen zu gering waren. —

Die Orthoäthyltoluol-β-sulfonsäure, man wird sie wohl mit aller Wahrscheinlichkeit als die Parasulfonsäure, $C_6H_3 . \overset{(1)}{C}H_3 .$

$C_2\overset{(2)}{H}_5 . S\overset{(4)}{O}_3H$, ansprechen können, bleibt nach dem Eindampfen ihrer wässrigen Lösung als braunes, dickflüssiges Oel zurück, welches erst nach längerer Zeit zu einer ungemein leicht zerfliesslichen, kleinkrystallinischen Masse, die nach dem Abpressen farblos ist, erstarrt. Den Schmelzpunkt haben wir noch nicht bestimmt, da erst jetzt nach beinahe 6monatlichem Stehen das Krystallisiren ziemlich perfect geworden ist; auch die Krystallisirbarkeit der reinen Säure aus Salzsäure und Schwefelsäure etc. konnten wir bisher nicht untersuchen.

Das Natriumsalz: $C_6H_3 . \overset{(1)}{C}H_3 . \overset{(2)}{C}_2H_5 . S\overset{(4)}{O}_3Na + H_2O$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden, grossen Blättern, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind

	Gefunden	Ber. für $Na . C_9H_{11}SO_3 + H_2O$
H_2O	7.58	7.50 pCt.
Na	9.49	9.58 »

Das Kaliumsalz ist gleichfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in farblosen, glänzenden Blättchen, die jedoch nicht so schön wie die des Natriumsalzes erhalten werden. Die Krystalle enthalten ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $K . C_9H_{11}SO_3 + H_2O$
H_2O	7.18	7.03 pCt.
K	15.13	15.23 «

Das Calciumsalz, gleichfalls in Wasser sehr leicht löslich, wird nur in ganz kleinen, zu farblosen Wärzchen vereinigten Blättchen erhalten, die der Formel $[C_6H_3 . CH_3 . C_2H_5 . SO_3]_2Ca + 2H_2O$ entsprechen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.65	7.59 pCt.
Ca	8.36	8.32 «

Das Barytsalz bildet aus blendendweissen, dünnen Blättchen zusammengesetzte blumenkohlähnliche Aggregate, in Wasser sehr leicht löslich, entsprechend der Zusammensetzung $[C_6H_3 . CH_3 . C_2H_5 . SO_3]_2 Ba + 3H_2O$.

Das Bleisalz, gleichfalls in Wasser sehr leicht löslich, zeigt deutlich saure Reaction, es bildet farblose, aus dünnen, concentrisch gruppirten Blättchen bestehende Krystallaggregate, deren Zusammensetzung der Formel

$$[C_6H_3 . CH_3 . C_2H_5 . SO_3]_2Pb + 3H_2O$$

entspricht.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	8.30	8.19 pCt.
Pb	31.29	31.41 «

Das Kupfersalz bildet hellblaue, aus Blättchen zusammengesetzte Warzen, die sich in Wasser mit saurer Reaction sehr leicht lösen. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, entsprechend der Formel

$$[C_6H_3 . CH_3 . C_2H_5 . SO_3]_2Pb + H_2O.$$

	Gefunden	Berechnet
H_2O	3.87	3.75 pCt.
Cu	13.17	13.22 «

Das Silbersalz ist gleichfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirt bei Lichtabschluss in kleinen, farblosen Kryställchen, die sich aber am Licht, so lange sie feucht sind, und beim Erwärmen zersetzen.

Das Orthoäthyltoluol-*p*-sulfonchlorid, das bei der Umsetzung der trocknen Salze mit Phosphorpentachlorid leicht entsteht, bildet ein gelbes, nicht dickflüssiges Oel, welches bis jetzt nicht in feste Form übergeführt werden konnte.

Das Orthoäthyltoluol-*p*-sulfamid, durch Umsetzung aus dem Chlorid mit trocknem Ammoniakgas dargestellt, hinterbleibt aus der ätherischen Lösung in Form eines gelbbraunen Oeles, das in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser jedoch ziemlich leicht löslich ist und auch aus dieser Lösung beim Erkalten in Form von Oeltröpfchen sich ausscheidet. Beim längern Stehen fängt das Oel an, Kryställchen abzuscheiden, und ein vor etwa 5 Monaten dargestelltes Präparat ist heute in eine weiche, hellgelbe, butterartige, aber durchaus krystallinische Masse übergegangen.

Freiburg i./B., November 1886.

---

642. W. Spring: Ueber eine Methode, das periodische Gesetz zu erläutern.

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

In dem Hefte No. 15 dieser Berichte (Referate S. 647) wird eine Methode von J. Immerson Reynolds, das periodische Gesetz zu erläutern, beschrieben.

Es sei mir erlaubt, mitzutheilen, dass ich jene Methode schon seit sechs Jahren in meiner Vorlesung über allgemeine Chemie an der Universität Lüttich anwende. Ich habe zu dem Zwecke Tafeln lithographiren lassen (bei Vaillant-Carmanne in Lüttich), welche die Undulationen des periodischen Systems darstellen. Ich bin so

frei, der chemischen Gesellschaft ein Exemplar der zweiten und dritten Auflage (1881 und 1885) vorzulegen.

Da ich die Absicht hatte und habe, meine Methode nächstens ausführlich auszuarbeiten, indem ich zeigen werde, dass man sehr bequem auf einer Tafel nicht allein die grossen und kleinen Perioden, sondern auch die relative Energie der Elemente leicht zur Anschauung bringen kann, ist wohl der Zweck dieses Prioritätsanspruches gerechtfertigt.

---

643. Edmund Jensch: Beiträge zur Kenntniss des Tetracalciumphosphats und der basischen Converterschlacke.

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

Nachdem Dr. Fleischer-Bremen der Nachweis gelungen war, dass fast sämmtliche Phosphorsäure der basischen Converterschlacke, sog. Thomasschlacke, an Kalk und Magnesia gebunden ist, hielt man allgemein diese Schlacke für Tricalciumphosphat, das in einem Bade von Metalloxyden gelöst sei. Das ungemein häufige Auftreten dünner brauner, ja zuweilen schwärzlich gefärbter tafelartiger Krystalle sowie von Büscheln blauer Nadeln, ferner deren leichte Verwitterung in feuchter Luft, ausserdem aber auch die im Vergleich zur Phosphorsäure der Apatite und Koprolithe ausnehmend schnelle Löslichkeit der Schlackenphosphorsäure führten bald zu der Vermuthung, dass dieselbe in anderer Form als Tricalciumphosphat in der Schlacke vorhanden sein müsse. Hilgenstock gelangte denn auch auf Grund eingehender mikroskopischer und analytischer Untersuchungen zu dem Schluss, dass die basische Converterschlacke vorwiegend aus Krystallen besteht, deren chemische Zusammensetzung einem Tetracalciumphosphat entspricht. Obgleich eine derartige Verbindungsform der Phosphorsäure bisher nicht bekannt war und mit den Gesetzen der trihydrischen Säuren nicht vereinbar ist, so wurden doch seine Angaben von den verschiedensten Seiten bestätigt und dieses neu entdeckte Salz in Ermangelung einer besseren Erklärung als eine Extravaganz der Phosphorsäure bezeichnet. Wenn nun dieses Tetracalciumphosphat ein besonderes chemisches Individuum sein soll, so muss es auch auf anderem Wege künstlich darstellbar sein. Verfasser hat sich daher bemüht, dasselbe im Laboratorium in kleinem Maassstabe künstlich zu erhalten durch heftiges Glühen einer gleichmässigen

Mischung von 84.7 pCt. reinem Tricalciumphosphat mit 15.3 pCt. Marmora usta (von 99.0 pCt. Calciumoxyd), also einer Mischung, welche der Zusammensetzung des Tetracalciumphosphats entspräche. Nun ist es — vielleicht in Folge ungenügender Hitzegrade — allerdings nicht gelungen, jene bereits erwähnten Krystalle zu erzielen, eine Aenderung der chemischen Natur des Gemenges war — abgesehen von dem nach dem Glühen eingetretenen Farbenwechsel von weiss zu dunkelgrau — jedoch insofern eingetreten, als eine 10procentige Lösung neutralen Ammoniumacetats nur Spuren der Phosphorsäure des Tricalciumphosphats (0.02 pCt.) innerhalb dreier Tage löste, während die gleiche Lösung dem geglühten Gemisch in derselben Zeit 1.27 pCt. der darin enthaltenen Phosphorsäure entzogen hatte. Der Versuch wurde darauf in grösserem Maassstabe wiederholt mit äusserst fein gemahlenen podolischen Phosphoriten (99.6 pCt unter 0.25 mm Korngrösse) von nachstehender Zusammensetzung:

$Ca_3P_2O_8$	79.65 pCt.
$CaCO_3$	9.83 »
$FeOPO_4$, $Al_2O_3P_2O_5$.	3.44 »
Sand und Thon . . .	2.18 »
Organische Substanz . .	5.67 »
Sa.	99.77 pCt.

Denselben wurde in Gestalt von Marmora usta ein beträchtlicher Ueberschuss an Kalk gegeben und das Gemenge in hessischen Tiegeln im Sefströmgebläse so lange erhitzt, bis die Verbrennung des Phosphors begann. Eine vollkommene Schmelzung fand nicht statt, die zusammengesinterte Masse zerfiel indess nach 2 Tagen zu einem losen Pulver, das nach sechsstündiger Behandlung mit schwach saurer Ammoniumcitratlösung 3.84 pCt. citratlöslicher Phosphorsäure aufwies, während eine entsprechende Behandlung des ungeglühten Pulvers nur 0.26 pCt. dieser Modification ergab. Durch den Glühprocess hatte demnach zweifellos eine Umsetzung derart stattgefunden, dass das Tricalciumphosphat sich mit einem Theile des überschüssigen Aetzkalks vereinigte. Eine Bildung von Bicalciumphosphat in Folge der 2tägigen Berührung mit trockener Zimmerluft erscheint ausgeschlossen, weil eine Aufnahme von Wasser nicht nachgewiesen werden konnte. Der Rest dieses geglühten Pulvers wurde in einem offenen, der Luft zugänglichen Gefässe aufbewahrt und nach ca. $^1/_4$ Jahre wiederum auf seinen Gehalt an citratlöslicher Phosphorsäure geprüft. Jetzt war allerdings Hydratwasser nachweisbar — 0.92 pCt. — gleichzeitig hatte aber auch eine ansehnliche Aufnahme von Kohlensäure stattgefunden — 2.04 pCt. — und Hand in Hand damit die Bildung von Bicalciumphosphat (5.62 pCt. citratlöslicher Phosphorsäure). Der Einwand, dass nur durch den Ueberschuss an Aetzkalk, auch ohne vorauf-gegangenen Glühprocess, die Umwandlung in Bicalciumphosphat

erfolgt wäre, wird dadurch hinfällig, dass eine ungeglühte Probe desselben ursprünglichen Gemisches unter denselben Bedingungen den gleichen Zeitraum hindurch aufbewahrt wurde und dass trotz der Aufnahme von 1.20 pCt. Hydratwasser und 2.19 pCt. Kohlensäure nur eine Steigerung von 0.12 pCt. citratlöslicher Phosphorsäure, nämlich von 0.26 pCt. auf 0.38 pCt. stattgefunden hatte.

Im Anschluss hieran führe ich die von Hasenclever[1]) berechneten Durchschnittswerthe für die Thomasschlacken aller deutschen Werke an, ferner diejenigen von den Stahlwerken zu Friedenshütte O.-Schl. und Witkowitz i. Mähren, vom Verfasser ermittelt aus 12 bezw. 4 Analysen der von diesen Werken stammenden Schlacken.

	Hasenclever	Friedenshütte	Witkowitz
P_2O_5 . . .	17.25	18.93	16.86 pCt.
CaO . . .	48.29	54.87	49.45 »
MgO . . .	4.89	4.90	1.26 »
FeO . . .	9.44	8.83	9.88 »
F_2O_3 . . .	3.78	5.20	5.96 »
Al_2O_3 . .	2.04	3.51	2.17 »
MnO . . .	3.91	0.51	2.93 »
S	0.49	0.44	0.61 »
SO_3 . . .	0.22	—	0.10 »
SiO_2 . . .	7.96	6.85	10.08 »

Aus dieser Zusammensetzung ist also ersichtlich, dass der nach Bildung des Tetracalciumphosphats noch verbleibende Kalk nur zum kleinsten Theile unverbunden als unveränderter Aetzkalk in der Schlacke vorhanden sein kann. Ein Theil hat sich mit Kieselsäure zu Kalksilicat vereinigt, der Rest bildet mit Eisen und Mangan Eisenoxyd- bezw. Manganoxydkalk, so dass unter besonderer Zugrundelegung der Friedenshütter Zahlen die ganze Schlacke betrachtet werden kann als bestehend aus:

4 CaO +	P_2O_5	= 48.78 pCt.,	davon	CaO	= 29.85 pCt.
3 CaO +	Mn_2O_3	= 1.20 »	»	»	= 0.62 »
3 CaO +	Fe_2O_3	= 30.77 »	»	»	= 15.76 »
2 CaO +	SiO_2	= 19.59 »	»	»	= 12.74 »
CaS		= 0.99 »	»	»	= 0.55 »
		Sa. 101.33 pCt.			Sa. 59.52 pCt.

Gehalt an Calciumoxyd nach dem Mittelwerthe 54.87 pCt.

Diese Zahlen stimmen also annähernd überein. In Wirklichkeit allerdings unterliegt diese normale Zusammensetzung verschiedenen Abweichungen, weil einmal ein Theil des Kalkes beim Converterprocesse der Schmelzung entgangen ist und sich daher unverändert vor-

[1]) Vergl. Dr. M. Fleischer, die Entphosphorung des Eisens, Berlin 1885.

findet, andererseits aber auch ein Theil des Eisens in fein vertheiltem metallischen Zustande bezw. in kleinen Tröpfchen oder als Oxydul in der Schlacke befindlich ist. Der Gehalt an Thonerde wurde in obiger Zusammenstellung nicht berücksichtigt, da er als eine dem Dolomitfutter entstammende Verunreinigung anzusprechen ist. — Aus der Natur dieser Zusammensetzung erklären sich auch zum Theil die Bedenken gegen die Verwendung der gemahlenen rohen Thomasschlacke als Düngemittel.

Da sich die Aufschliessung dieser Schlacke verschiedenen chemischen Agentien gegenüber anscheinend besonders schwierig erwies, welche Widerstandsfähigkeit man dem voraufgegangenen Glühprocesse zuschrieb, so gelangten Einzelne zu der Ansicht, dass ein überwiegender Theil der durch Aufschliessen gefundenen Phosphorsäure in der Thomasschlacke nicht als solche, sondern als Eisenphosphoret enthalten sei — sei es nun durch unzureichende Oxydation im Converter oder durch nachträgliche Reduction in der erkaltenden Schlacke — wodurch natürlich der Düngewerth der Thomasschlacke erheblich herabgesetzt würde, da das Phosphoreisen keinen Pflanzennährstoff bildet. Nach den Untersuchungen des Verfassers ist jedoch die Annahme einer besonders schwierigen Aufschliessbarkeit des Thomasphosphats, das selbst den stärksten chemischen Agentien widerstehen soll, durchaus irrig. Es gelangten ausschliesslich Schlackenproben von Friedenshütter Material zur Untersuchung, deren Ergebniss ich anbei folgen lasse.

	Schmelzmethode mit $KCl + \begin{matrix}K\\Na\end{matrix}$>Carbonat	Aufschliessung mit $3HCl + 1HNO_3$	HNO_3	Mittel	HCl	Differenz	P_2O_5 annehmbar als Phosphoret.
	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	P_2O_5	
1.	17.91	17.96	17.90	17.92	17.24	0.68	3.79 pCt.
2.	19.65	19.65	19.55	19.62	19.50	0.12	0.61 »
3.	19.05	18.94	18.86	18.95	18.72	0.23	1.23 »
4.	18.82	18.93	19.05	18.97	18.81	0.16	0.85 »
5.	20.64	20.61	20.52	20.59	20.12	0.47	2.33 »
6.	18.30	18.29	18.24	18.28	18.10	0.18	0.99 »
7.	18.67	18.53	18.54	18.58	18.56	0.02	0.11 »
8.	17.70	17.67	17.80	17.72	17.26	0.46	2.66 »
	Durchschnitt			18.83	18.54	0.29	1.54 »

Nicht 30 pCt., wie von mancher Seite behauptet wurde, sondern nur $1^1/_2$ pCt. der in der Thomasschlacke befindlichen Phosphorsäure sind möglicherweise als Eisenphosphoret annehmbar. Prof. J. Klein-Breslau, welcher Schlackenproben der verschiedensten Herkunft auf ihren Gehalt an Eisenphosphoret prüfte, gelangte zu noch günstigeren Zahlen.

Dem Verfasser erschien noch die Frage von Belang, ob dieses Eisenphosphoret durch die chemischen Agentien des Bodens bald in Eisenoxydulphosphat umgewandelt wird oder längere Zeit unverändert in der Ackerkrume verbleibt. Es wurden deshalb Topfversuche angestellt mit Phosphatmehl 1 — 5 — 8, welche ja die grössten Unterschiede bei verschiedenartiger chemischer Behandlung ergeben hatten, derart, dass grössere Mengen der Schlackenproben so lange mit Salzsäure ausgelaugt wurden, bis die Laugen nur noch Spuren von Phosphorsäure enthielten. Der getrocknete mit Salpetersäure aufgenommene Rückstand ergab bei:

1. 0.65 pCt. P_2O_5 5. 0.44 pCt. P_2O_5 8. 0.46 pCt. P_2O_5

Es fanden nun Parallelversuche statt:

a) in humoser Gartenerde mit 0.46 pCt. in HCl löslicher P_2O_5,

b) in lehmigem Sandboden mit 0.16 pCt. in HCl löslicher P_2O_5

in der Weise, dass je 1000 g dieser Bodenarten mit je 250 g des ausgelangten Rückstandes innigst gemischt und in Blumentöpfe gethan wurden, welche in Zimmer von durchschnittlich 15° C. gesetzt und mit Hafer bestellt wurden.

Der Versuch begann am 19. Februar dieses Jahres und endete am 20. Mai. Die Saat gedieh vortrefflich. Die Zufuhr von Flüssigkeit erfolgte innerhalb dieses Versuchsvierteljahres nur in Gestalt von titrirter Natronsalpeterlösung, so dass der Nährboden pro 1 kg in dieser Zeit mit 8.0 g Salpetersäure getränkt wurde. Es waren gefüllt:

Topf I. mit je 1000 g Gartenerde + 250 g Rückstand von Mehl 1,
» II » » 1000 » » + 250 » » » » 5,
» III » » 1000 » » + 250 » » » » 8,
» IV » » 1000 g lehmigem Sandboden + 250 g Rückstand v. Mehl 1,
» V » » 1000 » » » + 250 » » » » 5,
» VI » » 1000 » » » + 250 » » » » 8.

Topf	zu Anfang des Versuchs enthielt Gesammtphosphorsäure	zu Ende in HCl. lösliche P_2O_5	also ungelöst
I	6.225 g = 0.50	0.47	0.03 pCt. P_2O_5
II	5.700 » = 0.46	0.42	0.04 » »
III	5.750 » = 0.46	0.41	0.05 » »
IV	3.225 » = 0.26	0.22	0.04 » »
V	2.700 » = 0.22	0.19	0.03 » »
VI	2.750 » = 0.22	0.17	0.06 » »

Die Aufschliessung des Eisenphosphorets im Boden war also in kurzer Zeit erfolgt unter dem Einflusse der chemischen Agentien des Bodens, der Pflanzenwurzeln und des Chilisalpeters.

Rosamundehütte, den 29. November 1886.

644. Georg W. A. Kahlbaum: Der Einfluss des atmosphärischen Druckwechsels auf den Kochpunkt der Körper.

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

Mehrfach im Verlaufe meiner Arbeiten z. B. bei Anwendung des von mir angegebenen Thermoregulators [1]), der ja, wie seiner Zeit schon bemerkt, nicht vom täglichen Wechsel des Luftdruckes unabhängig, schien es von Interesse, mich durch das Experiment von dem Einfluss eben dieses Wechsels auf den Kochpunkt der Körper zu belehren.

Ausser den vom Hrn. General Broch [2]) aus Hrn. Regnault's [3]) Messungen berechneten: »Températures d'ébullition de l'eau pure« liegen meines Wissens genauere Bestimmungen für regelmässige Druckintervalle nicht vor. Ich unternahm es deshalb mittelst einer grossen Menge von Einzelbestimmungen, die ich im Verlaufe von 4 Monaten fast täglich anstellte, für einen Aethyläther vom specifischen Gewicht 0.720 eine solche Reihe aufzustellen.

Wie schon bei früheren Arbeiten war, um unter sich gut vergleichbare Zahlen zu erhalten, mein Hauptaugenmerk darauf gerichtet, immer unter möglichst gleichen Umständen zu beobachten. Deshalb wurde natürlich immer im gleichen Apparat mit dem gleichen Material gearbeitet und weiter die Wärmezufuhr auf möglichste Gleichmässigkeit geregelt. Als Thermometer wurde ein in 0.1^0 getheiltes Normalthermometer von Geissler verwendet, welches, um etwaige Aenderung der Fixpunkte zu verhindern, während der ganzen Dauer der Bestimmungen, also etwa 4 Monate hindurch auf der Temperatur des kochenden Aethers gehalten wurde.

Ich schlage diese Art, sich der Unveränderlichkeit der Fixpunkte der Thermometer bei derlei Versuchen versichert zu halten, deshalb vor, weil ich glaube, dass es die einzige ist, die einigermaassen zum Ziele führt. War die Gefahr störender Veränderungen bei einer Erwärmung auf nur etwa 30^0 wie in diesem Falle auch nur gering, so hat sich eine Berücksichtigung eben dieser Veränderungen bei Untersuchung höher siedender Flüssigkeiten — ich habe ganz ähnliche Versuche mit Isovaleriansäure, Kochpunkt 174^0, angestellt — als durchaus nöthig erwiesen; und ist es doch auch sehr viel einfacher, das Thermometer mit Watte umhüllt sogleich nach dem Gebrauch wieder in ein Glasrohr zu thun, das in einem Kolben mit Rückflusskühler steckt, in dem die gleiche Substanz kocht als nach jeder Bestimmung — und das wäre bei genauen Messungen durchaus nothwendig — die Fixpunkte von Neuem zu nehmen [4]).

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2860, 1886.
[2]) Trav. et Mém. du Bureau internat. des Poids et Mes. I. A. p. 43, 1881.
[3]) Paris, Mém. Acad. Sci. Tome XXI, 1847.
[4]) Abgesehen von den Unzuträglichkeiten, welche die Geissler'schen Normalthermometer mit Milchglasskala solchen Bestimmungen bieten.

Gekocht wurde in einer etwa 300 ccm fassigen Platinblase und stets, wenn von den angewendeten 150 ccm deren 50 übergegangen waren, der Kochpunkt bestimmt. Als Barometer diente ein vorzügliches Aneroid von Naudet in Paris, das ebenso wie das Thermometer mit der Lupe abgelesen wurde.

Aus den auf diese Weise erhaltenen Zahlen wurde mittelst graphischer Interpolation folgende Reihe bestimmt:

Kochpunkte eines Aethyläthers. Spec. Gew. 0.720.

Druck in mm	Temp. °C.	Druck in mm	Temp. °C.	Druck in mm	Temp. °C.
721	33.13	731	33.55	741	33.93
722	33.17	732	33.59	742	33.96
723	33.22	733	33.63	743	34.00
724	33.26	734	33.67	744	34.03
725	33.30	735	33.71	745	34.07
726	33.34	736	33.75	746	34.10
727	33.38	737	33.78	747	34.14
728	33.43	738	33.82	748	34.17
729	33.47	739	33.86	749	34.21
730	33.51	740	33.89	750	34.24

Da es mir einzig auf die durch den Druckwechsel hervorgebrachte Verschiebung des Kochpunktes ankam, wollen und sollen meine Zahlen nicht als absolute gelten, wohl aber darf ich annehmen, dass eben diese Verschiebung mit ausreichender Genauigkeit wiedergegeben sein wird.

Um den Grad dieser Genauigkeit einigermaassen beurtheilen zu können, will ich einige der gleichen Druckintervallen entsprechenden Differenzen, wie sie sich aus meinen Zahlen ergeben, mit denjenigen vergleichen, die sich aus den schon erwähnten, von Hrn. Dr. Broch aus den Regnault'schen Beobachtungen berechneten ableiten lassen.

Es findet sich demnach folgendes als Verschiebung der Kochpunkte von Wasser und Aethyläther:

Druck in mm	Wasser		Aethyläther	
	Temperatur	Verschiebung	Temperatur	Verschiebung
721	98.54 °C.	0.15 °C.	33.13 °C.	0.17 °C.
725	98.69 »		33.30 »	
726	98.73 »	0.15 »	33.34 »	0.17 »
730	98.88 »		33.51 »	
731	98.92 »	0.15 »	33.55 »	0.16 »
735	99.07 »		33.71 »	
736	99.11 »	0.15 »	33.75 »	0.14 »
740	99.26 »		33.89 »	
741	99.30 »	0.14 »	33.93 »	0.14 »
745	99.44 »		34.07 »	
746	99.48 »	0.15 »	34.10 »	0.14 »
750	99.63 »		34.24 »	

Es ist wohl gestattet die Zahlen des Hrn. Dr. Broch als absolut richtige anzusehen. Vergleicht man die für gleiche Druckintervalle von mir gefundenen Werthe damit, so ergiebt sich, dass der Verlauf der von mir beobachteten Kurve, zwischen 730 und 720 mm Druck wenigstens, zwar ein wenig zu steil gefunden wurde, die Differenzen müssten ja geringere sein als beim Wasser, dass jedoch der Fehler kaum 0.03° erreichen wird. Dennoch lehrt das Experiment deutlich, dass die Siedekurven des Wassers und des Aethers innerhalb der Schwankungsgrenzen des atmosphärischen Luftdrucks so gut wie parallel verlaufen. Gilt dies für einen Körper, dessen Kochpunkt bei 760 mm um ≐ 70° unter demjenigen des Wassers liegt, so wird die Annahme erlaubt sein müssen, dass das Gleiche auch für Körper vom Kochpunkte bis 170° mit dem gleichen Grade von Genauigkeit Geltung haben werde, d. h. innerhalb der Drucke 720—780 mm werden die aus der Siedekurve des Wassers zu berechnenden Werthe für die Verschiebung des Kochpunktes mit einer für den Chemiker durchaus hinreichenden Genauigkeit auf alle zwischen ≐ 30° und etwa 180° C. kochenden Körper direkt übertragen werden können.

Um also den normalen Kochpunkt irgend eines Körpers bei 760 mm anzugeben, ist den Beobachtungen hinzuzufügen:

bei mm	bei °C.	bei mm	bei °C.	bei mm	bei °C.	bei mm	bei °C.
720.5	+ 1.48	730.5	+ 1.10	740.5	+ 0.72	750.5	+ 0.35
721	+ 1.46	731	+ 1.08	741	+ 0.70	751	+ 0.33
721.5	+ 1.44	731.5	+ 1.06	741.5	+ 0.69	751.5	+ 0.31
722	+ 1.42	732	+ 1.04	742	+ 0.67	752	+ 0.29
722.5	+ 1.41	732.5	+ 1.02	742.5	+ 0.65	752.5	+ 0.28
723	+ 1.39	733	+ 1.01	743	+ 0.63	753	+ 0.26
723.5	+ 1.37	733.5	+ 0.99	743.5	+ 0.61	753.5	+ 0.24
724	+ 1.35	734	+ 0.97	744	+ 0.59	754	+ 0.22
724.5	+ 1.33	734.5	+ 0.95	744.5	+ 0.57	754.5	+ 0.20
725	+ 1.31	735	+ 0.93	745	+ 0.56	755	+ 0.18
725.5	+ 1.29	735.5	+ 0.91	745.5	+ 0.54	755.5	+ 0.17
726	+ 1.27	736	+ 0.89	746	+ 0.52	756	+ 0.15
726.5	+ 1.25	736.5	+ 0.87	746.5	+ 0.50	756.5	+ 0.13
727	+ 1.23	737	+ 0.85	747	+ 0.48	757	+ 0.11
727.5	+ 1.21	737.5	+ 0.84	747.5	+ 0.46	757.5	+ 0.09
728	+ 1.20	738	+ 0.82	748	+ 0.44	758	+ 0.07
728.5	+ 1.18	738.5	+ 0.80	748.5	+ 0.42	758.5	+ 0.06
729	+ 1.16	739	+ 0.78	749	+ 0.41	759	+ 0.04
729.5	+ 1.14	739.5	+ 0.76	749.5	+ 0.39	759.5	+ 0.02
730	+ 1.12	740	+ 0.74	750	+ 0.37	760	+ 0.00

Für die Drucke über 760 bis 780 mm dürfen ohne weiteres die entsprechenden zwischen 740 und 760 oben gegebenen Werthe abgezogen werden, da die Differenz höchstens 0.01° beträgt.

Aus der oben angeführten Tabelle berechnet sich die Verschiebung des Kochpunktes demnach zwischen

720—730 mm	=	+ 0.038°	für	jeden mm
730—740 »	=	+ 0.037°	»	» »
740—750 »	=	+ 0.037°	»	» »
750—760 »	=	+ 0.037°	»	» »
760—770 »	=	— 0.036°	»	» »
770—780 »	=	— 0.036°	»	» »

Dem entspräche etwa für:

0.1° C. = 2.69 mm.

Diese Zahl stimmt, wie man sieht, vorzüglich mit der schon vor 30 Jahren von Hrn. H. Kopp [1]) angegebenen

2.7 mm für 0.1° C.

Jedoch natürlich auch nur für einen beschränkten Umfang des Druckwechsels. Die Angabe von Hrn. H. Landolt [2]) für 1 mm 0.043° C. ist, da sie aus niederen Drucken abgeleitet wurde, als Mittel etwas zu hoch gefunden [3]).

Basel, den 1. December 1886.

645. Fr. Kehrmann: Ueber eine neue Klasse von Salzen des Kobaltoxydes.

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

Die Sesquioxyde der Metalle der Eisengruppe und des Aluminium lösen sich bekanntlich in Form ihrer Hydrate leicht in wässriger Oxalsäure, und diese Lösungen geben mit den Oxalaten der Alkali und Erdalkalimetalle sehr gut krystallisirende, leicht lösliche Doppelsalze. Von diesen krystallisiren die mit Kalium und Ammon monoklin und bilden eine isomorphe Gruppe von der allgemeinen Formel

$$K_6M_2(C_2O_4)_6 + 6\,aq.$$

---

[1]) Ann. Chem. und Pharm. Bd. 94, pag. 266, 1855.

[2]) Ann. Chem. und Pharm. Suppl.-Bd. 6, pag. 175, 1868.

[3]) Vergl. auch F. Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Physik pag. 77 (4. Auflage 1880).

In denselben kann das Kalium durch Caesium, Rubidium und durch viele organische Basisradicale ersetzt werden.

Diese Doppelsalze zeigen nun in Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften, wie Färbung, Löslichkeit, Krystallbildung u. s. w., ein von dem ihrer Componenten ziemlich abweichendes Verhalten. So bildet z. B. das Oxalat des Manganoxyds eine schmutzig rothbraune, leicht unter Kohlensäure-Entwicklung zersetzbare, nicht krystallisirbare Lösung, während von mir das entsprechende Kaliumdoppelsalz in prächtig rubinrothen, mit dem Eisensalze isomorphen Krystallen erhalten werden konnte.

Es erschien daher nicht ausgeschlossen, dass auch Nickel und Cobalt unter geeigneten Bedingungen analoge Verbindungen bilden könnten. Die Untersuchung bestätigte diese Annahme insofern, als wenigstens mit Cobaltoxyd eine Reihe gut krystallisirender analoger, wenn auch unbeständiger Doppelsalze erhalten werden konnte, während es bisher nicht gelang, das Nickeloxyd in solche Verbindungen überzuführen:

Kalium-Cobaltidoxalat $K_6Co_2(C_2O_4)_6 + 6$ aq.

Diese Verbindung bildet sich neben mehr oder weniger Oxydulsalz, wenn man eine Molekel frisch gefälltes Cobaltoxydhydrat mit etwas mehr als 6 Molekeln fein gepulvertem Monokaliumoxalat, etwas fein gepulverter Oxalsäure und soviel Wasser kalt vermischt, dass ein dicker Brei entsteht und dieses Gemisch 14 Tage bis 3 Wochen sich selbst überlässt. Man filtrirt die so erhaltene tiefgrüne Lösung, falls sich Krystalle ausgeschieden haben, nachdem man diese durch Zusatz der eben hinreichenden Menge Wasser von 30° gelöst hat, und versetzt das Filtrat mit dem gleichen Volum starken Alkohols, wobei das Salz als grüne Krystallmasse ausfällt. Diese löst man nach dem Abpressen und Verdunsten des Alkohols in möglichst wenig Wasser von 30° Celsius, und lässt die filtrirte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verdunsten. Man erhält so fast schwarze, prachtvoll ausgebildete, anscheinend monosymmetrische Krystalle, welche deutlichen Dichroismus (dunkelblau und smaragdgrün) zeigen, jedoch dies nur in sehr dünnen Lamellen.

Die Analyse des wiederholt umkrystallisirten und bei gewöhnlicher Temperatur lufttrockenen Salzes ergab folgende Resultate:

I. Bei der Verbrennung mit Bleichromat ergaben 0.2050 g Substanz 0.1090 g Kohlensäure = 0.08918 C_2O_3 = 43.50 pCt. Oxalsäure.

II. Eine directe Bestimmung der Oxalsäure als oxalsaurer Kalk ergab 43.41 pCt. Obige Formel verlangt 43.72 pCt. Oxalsäure.

Durch kalt gesättigte Kochsalzlösung werden genau wie bei dem entsprechenden Chromoxydsalz 3 Atome Kalium durch Natrium ersetzt und es entsteht das in prächtigen Pyramidentetraëdern krystallisirende

Tripelsalz, isomorph mit dem auf analogem Wege zu erhaltenden Chromoxydsalz.

Mit Chlorbaryum geben beide Salze ein schwer lösliches in grünen Nadeln ausfallendes Baryumdoppelsalz.

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die Lösung dieser Salze lange Zeit unverändert; beim Kochen tritt rasch Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Oxydulsalz ein, und zwar besonders leicht bei Gegenwart von freier Oxalsäure.

Kohlensäure und ätzende Alkalien fällen beim Kochen schwarzbraunes Oxydhydrat; Ammon wirkt dagegen in der Kälte nicht ein, beim Erhitzen bilden sich Cobaltidammonium-Verbindungen.

Schwefelwasserstoff und schweflige Säure wirken schon in der Kälte reducirend ein. Wie schon erwähnt, schlugen Versuche zur Herstellung eines analogen Nickelsalzes fehl und scheint letzteres nicht zu existiren.

Basel, Universitätslaboratorium.

---

646. J. W. Brühl: Ueber Herrn Julius Thomsen's vermeintliche Aufklärung der Molecularrefractions-Verhältnisse.

(Eingegangen am 9. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im 16. Heft dieser Berichte hat Hr. Thomsen einen Aufsatz veröffentlicht, in welchem er sich gegen die von mir vertretene Ansicht, dass die Molecularrefraction der Körper ausser von ihrer empirischen Zusammensetzung auch von der chemischen Constitution abhängig sei, wendet. An Stelle meiner Auffassung von dem Einfluss der s. g. mehrfachen Bindung der Atome setzt er eine andere Interpretation der Thatsachen, welche freilich für den Sachkenner einer Widerlegung nicht bedarf, deren Haltlosigkeit aber auch dem Fernerstehenden sehr leicht nachzuweisen ist.

Hr. Thomsen »stellt sich die Aufgabe zu untersuchen, ob nicht die Molecularrefraction der Kohlenwasserstoffe sich mit hinlänglicher Genauigkeit ohne Berücksichtigung der Bindungsart der Kohlenstoffatome ableiten lässt, also unter der Annahme, dass der Einfluss der Bindungen gleich Null sei.« Bezeichnet man die Kohlenwasserstoffe durch die allgemeine Formel $nC + mH_2$, so würde also jener Annahme entsprechend die Molecularefraction R durch den Ausdruck

$$R = nx + my$$

darzustellen sein, in welchem x und y die Refractionswerthe von C

und H_2 bilden. Nach dieser Vorstellung sollte also die chemische Constitution von keinem Einfluss auf die Molecularbrechung sein, sondern lediglich das Mischungsverhältniss der Elemente. Es ist nun recht lehrreich zu betrachten, wie Hr. Thomsen seine Aufgabe zu lösen versucht. Die Refractionswerthe x und y werden nämlich aus fünf Kohlenwasserstoffen mit constanter Anzahl von Kohlenstoff- und variirenden Mengen von Wasserstoffatomen berechnet, und zwar bedient sich Hr. Thomsen folgender, meinen Abhandlungen entnommenen Werthe für die Molecularrefraction $\left(\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2}\right)\frac{P}{d}$, welchen ich zugleich die Unterschiede für die Zusammensetzungsdifferenz von H_2 an die Seite stelle.

		Mol.-Refr.	Differ. für H_2
Octylen	C_8H_{16}	38.61	
			+ 0.14
Aethylhexyliden . .	C_8H_{14}	38.47	
			+ 2.1.42
Xylol	C_8H_{10}	35.62	
			— 0.36
Styrol	C_8H_8	35.98	
			+ 1.47
Acetenylbenzol . .	C_8H_6	34.51	
	Mittel für H_2:		+ 0.67

Der flüchtigste Blick auf diese Zahlenwerthe der Molecularrefraction lehrt nun, dass es ein unmögliches Beginnen ist aus ihnen die Atomrefraction des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs ableiten zu wollen. Denn der Unterschied der Refractionswerthe für die Zusammensetzungsdifferenz H_2 zeigt nicht die geringste Regelmässigkeit, er ist bald positiv, bald negativ und variirt zwischen + 1.47 bis — 0.36. Daraus geht schon mit Sicherheit hervor, dass diese Differenzen gar nicht, wie Herr Thomsen glaubt, das Brechungsäquivalent von H_2 darstellen, sondern dass in ihnen auch der Unterschied in der Constitution der betreffenden Körper zum Ausdruck kommt. Wollte man daher das Mittel + 0.67 als den Refractionswerth von H_2 annehmen und damit aus den vorstehenden Beobachtungen den Werth von C_8 und so die Atomrefraction von C bestimmen, so müsste man nothwendiger Weise zu verkehrten Resultaten gelangen. Herr Thomsen nimmt denn auch nicht das obige, mit Hülfe der vier Species berechnete Mittel, sondern einen nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleiteten Mittelwerth als Refraction von H_2 an. Er erhält auf diese Weise statt 0.67 die Zahl $0.84 = y$ und mit derselben die Atomrefraction des Kohlenstoffs $x = 4.014$. Allein diese vollkommenere Rechenmethode kann offenbar wenig helfen, wenn, wie im vorliegenden Falle, das ganze Verfahren grundsätzlich unhaltbar ist.

Herr Thomsen zeigt zwar, dass wenn mit Hülfe seiner Constanten die Molecularrefraction jener fünf Kohlenwasserstoffe mit der Formel

$$R = n \,.\, 4.014 + m \,.\, 0.84$$

zurück berechnet wird sich eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Beobachtungen ergiebt. Das ist aber ganz selbstverständlich und beweist natürlich gar nichts. Eben so wenig kann als Beweis für die Richtigkeit jener Formel angeführt werden, dass sie auch noch für einige andere Beobachtungen anwendbar ist. Das wird bei jedem empirischen Interpolationsverfahren der Fall sein, welche Form man demselben auch geben mag. Ausser der Molecularrefraction lässt sich ebenso jede andere physikalische Eigenschaft einer binären Verbindung mit ihrer empirischen chemischen Formel in Connex bringen. Man hat nur die Beobachtungen für eine Anzahl Substanzen gleichgültig welcher Constitution zusammen zu stellen und mit Hülfe irgend eines Ausgleichverfahrens die den Elementen zugehörigen Constanten zu berechnen. Es ergiebt sich dann eine Interpolationsformel, welche stets mit mehr oder minder grosser Annäherung den zu Grunde gelegten Beobachtungen und noch einigen andern sich anschliessen wird. Dies ist ja allgemein bekannt und durch Herrn Thomsen's erneuten Nachweis der Ausführbarkeit einer derartigen arithmetischen Operation ist eigentlich nicht viel gewonnen. Denn Niemand wird deshalb behaupten wollen, dass den auf solche Weise erhaltenen Zahlenwerthen irgend eine Bedeutung zukomme und dass die Ableitung der physikalischen Constanten der Elemente auf dem erwähnten Wege der empirischen Interpolation statthaft wäre.

Derartigen Zahlenwerthen ist denn auch immer nur eine beschränkte Anwendbarkeit eigen und so ist es auch mit Herrn Thomsen's angeblichen Refractionsgrössen. Zwar versucht derselbe glauben zu machen, dass diese zur angenäherten Ableitung der Molecularrefraction aller Kohlenwasserstoffe benutzt werden können, allein der versuchte Nachweis ist als ein missglückter zu bezeichnen. Denn auf dem von Hrn. Thomsen eingeschlagenen Wege ist es gar nicht möglich ein klares Urtheil darüber zu gewinnen, bis zu welchem Grade die mittelst seiner Constanten berechneten Werthe der Molecularrefraction mit den beobachteten übereinstimmen und darauf kommt es doch hier ganz allein an. Aber es ist sehr einfach die Sache vollständig übersichtlich darzulegen, indem man eben die Thomsen'schen Constanten zur Ableitung der Molecularbrechung aller untersuchten Kohlenwasserstoffe anwendet und die so erhaltenen Zahlen mit den beobachteten vergleicht. Da ergiebt sich denn, dass die Grössen x und y zwar für mehrere Verbindungen ausreichende Resultate liefern, aber bei einer ganzen Anzahl anderer ist dies nicht der Fall und man findet dann Differenzen, die alle möglichen Versuchsfehler bei weitem über-

schreiten [1]). Die bisher gebräuchlichen und auf rationelle Weise abgeleiteten Atomfractionen führen dagegen bei allen Kohlenwasserstoffen mit Ausnahme des Naphtalins und des Dimethylnaphtalins, deren sehr bedeutende Dispersion die Abweichung genügend erklärt, zu befriedigender Uebereinstimmung mit der Beobachtung. Da Herr Thomsen das mangelhafte Resultat bei diesen beiden Körpern (dessen natürliche Ursache aber bekannt ist) ganz besonders hervorhebt, und darauf einen grossen Werth legt, dass hier grade seine Constanten zu ausreichenden Ergebnissen führen, so wäre es wohl zur Orientirung des Lesers recht nützlich gewesen auch die anderen Fälle zu erwähnen, nämlich diejenigen, bei welchen die gebräuchlichen Atomrefractionen sich bewähren, die Grössen x und y sich aber als gänzlich unbrauchbar erweisen. Da er dies zu thun vergessen hat, so will ich es hier nachholen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
		Molecularrefraction $\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d}$				
	Constit.-Formel	Beobachtet	Berechnet nach Thomsen	Berechnet nach Brühl	Abweichung nach Thomsen	Abweichung nach Brühl
Tetrahydroterpen . . .	$C_{10}H_{20}$	46.02	48.54	45.60	— 2.52	+ 0.42
Diamylen [2])	$C_{10}H_{20}$ |=	47.12	48.54	47.38	— 1.42	— 0.26
Pinen	$C_{10}H_{16}$ |=	43.77	46.86	43.22	— 3.09	+ 0.55
Citren	$C_{10}H_{16}$ |$=_2$	45.06	46.86	45.00	— 1.80	+ 0.06
Hexahydronaphtalin . . .	$C_{10}H_{14}$ |$=_2$	43.12	46.02	42.92	— 2.90	+ 0.20
Phenylbutylen	$C_{10}H_{12}$ |$=_4$	44.21	45.18	44.40	— 0.97	— 0.19
Hexahydrodimethylnaphtalin	$C_{12}H_{18}$ |$=_2$	52.16	55.73	52.04	— 3.57	+ 0.12

Aus dieser Tabelle geht mit Evidenz hervor, dass die Constanten des Herrn Thomsen und die von ihm benutzte empirische Formel $R = nx + my$ in zahlreichen Fällen zu ganz falschen Ergebnissen

---

[1]) Für die Molecularrefraction $\left(\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{P}{d}$ beträgt der zulässige Versuchsfehler etwa 0.27 für ein Moleculargewicht P von je 100.

[2]) Messung von Nasini und Bernheimer, Accad. d. Lincei, Memorie serie 3a, vol. 18 (1884).

führen, was übrigens für jeden Sachverständigen von vornherein zweifellos sein musste.

Wie schon Eingangs erwähnt, bedeutet die Thomsen'sche Formel zur Berechnung der Molecularfraction nichts anderes, als dass diese physikalische Constante nur von der procentischen Zusammensetzung, von der chemischen Constitution der Körper aber nicht abhängig sei. Nun war bekanntlich das erste und von allen Interpretationen durchaus unabhängige Resultat meiner Experimentaluntersuchungen, dass die chemische Constitution unter gewissen Bedingungen einen wesentlichen Einfluss auf die Molecularbrechung der Körper ausübt. Dieser Umstand scheint Herrn Thomsen leider vollständig entgangen zu sein, sonst hätte er unmöglich auf die Idee kommen können die Molecularfraction durch eine empirische Interpolationsformel, welche die Einwirkung der Constitution grundsätzlich in Abrede stellt, auszudrücken. Ein solcher Einfluss wurde aber von mir durch die Thatsache bewiesen, dass isomere Körper in gewissen Fällen verschiedene Molecularbrechung besitzen und dass eine Verschiedenheit stets beobachtet wird, sobald die Valenz der Atome in den Isomeren in ungleicher Weise gesättigt ist, während bei gleicher Sättigung Identität der Molecularbrechung statt findet. Das schon publicirte reichhaltige Beweismaterial kann hier natürlich nicht abermals vorgeführt werden, für den gegenwärtigen Zweck wird indessen schon die Mittheilung einiger Beispiele, die in der folgenden Tabelle enthalten sind, vollständig hinreichen.

Beobachter		Constituirte Formel	Beobachtete Mol.-Refr.	Differenz
Brühl	Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	20.92	0.16
Brühl	Aethylidenchlorid		21.08	
Brühl	Propylaldehyd	C_3H_6O''	15.93	0.12
Brühl	Aceton		16.05	
Brühl	Butylalkohol	$C_4H_{10}O'$	22.01	0.05
Landolt	Isobutylalkohol		21.96	0.13
Brühl	Trimethylcarbinol		22.09	0.22
Landolt	Aethyläther		22.31	
Landolt	Isovaleriansäure	$C_5H_{10}O'O''$	26.72	0.11
Brühl	Essigsaures Propyl		26.83	0.04
Landolt	Buttersaures Methyl		26.79	

Beobachter		Constituirte Formel	Beobachtete Mol.-Refr.	Differenz
Brühl	Allylalkohol	$C_3H_6O' \mid =$	16.85	0.92
Brühl	Propylaldehyd	C_3H_6O''	15.93	
Brühl	Acrolein	$C_3H_4O'' \mid =$	16.01	1.18
Brühl	Propargylalkohol	$C_3H_4O' \mid \equiv$	14.83	
Brühl	Allyläthyläther	$C_5H_{10}O' \mid =$	26.39	1.08
Landolt	Valeral	$C_5H_{10}O''$	25.31	
Nasini	Diamylen	$C_{10}H_{20} \mid =$	47.12	1.10
Kanonnikoff	Tetrahydroterpen	$C_{10}H_{20}$	46.02	
Kanonnikoff	Citren	$C_{10}H_{16} \mid =_2$	45.06	1.29
Kanonnikoff	Pinen	$C_{10}H_{16} \mid =$	43.77	
Brühl	Cymol	$C_{10}H_{14} \mid =_3$	45.50	2.38
Nasini	Hexahydronaphtalin	$C_{10}H_{14} \mid =_2$	43.12	

Die vorstehenden Körper besitzen alle eine mässige und bei den entsprechenden Isomeren nur wenig abweichende Dispersion. Unter solchen Umständen beobachtet man, wie aus der ersten Abtheilung der Tabelle ersichtlich, eine nahezu vollständige Uebereinstimmung der Molecularrefraction bei Isomeren gleicher Sättigung. Die in der zweiten Abtheilung angeführten ungleich gesättigten Isomeren zeigen dagegen in allen Fällen wesentliche und mögliche Beobachtungsfehler bei weitem überschreitende Unterschiede in der Molecularbrechung, was nur der abweichenden Constitution dieser Körper zugeschrieben werden kann.

Nach allem hier dargelegten kommt man daher zu dem Resultat, dass Herrn Thomsen's Vorstellung betreffs der Molecularrefraction, nach welcher diese Constante von der chemischen Structur der Verbindungen unabhängig sein und durch einen empirischen Ausdruck von der Form $R = nx + my$ darstellbar sein soll, irrig ist und theils auf missverständlicher Auffassung, theils auf ungenügender Kenntniss der thatsächlichen Verhältnisse beruht.

Freiburg im Breisgau, December 1886.

647. A. G. Perkin und W. H. Perkin (jun.): Notiz über »Kamala«.

(Eingegangen am 9. Dec.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dem Namen »Kamala« kommt in Indien ein gelber Farbstoff vor, welcher von den Eingeborenen zum Färben in bedeutenden Quantitäten benutzt wird.

Dieser Farbstoff ist in den Samenkapseln des »Mallotus Phillipensis« enthalten und kommt im Handel in Form eines gelbbraunen Pulvers vor.

Durch die Güte des Herrn Wardle in Leek in Besitz bedeutender Quantitäten dieses Farbstoffes gesetzt, schien es uns von Interesse, denselben näher zu untersuchen.

Betrachtet man die Kamala unter dem Mikroskop, so sieht man, dass dieselbe neben Holzfasern und Samenkörnern aus zahlreichen durchsichtigen, braunen, harzähnlichen Kügelchen besteht; etwas Krystallinisches konnte darin nicht beobachtet werden.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, aus der Kamala einen einheitlichen Körper zu erhalten, führte schliesslich das folgende Verfahren zum erwünschten Ziele.

Schüttelt man fein vertheilte Kamala mit Schwefelkohlenstoff, so geht ein Theil in Lösung und kann durch Absaugen von dem Rückstand getrennt werden.

Concentrirt man die gelbbraune Lösung auf einem Wasserbade bis auf einen gewissen Punkt, so scheidet sich beim Erkalten ein gelbbrauner, gelatinöser Niederschlag aus.

Filtrirt man ab und behandelt den Niederschlag mit kleinen Quantitäten Schwefelkohlenstoff, so werden harzähnliche Verunreinigungen entfernt, und der Rückstand lässt sich jetzt durch Umkrystallisiren aus Toluol oder Benzol leicht reinigen.

Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Toluol wurde der Körper in kleinen, fleischfarbigen Nadeln erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{11}H_{10}O_3$	für $C_{18}H_{16}O_5$
C	69.09	69.41	69.47	69.23 pCt.
H	5.31	5.31	5.26	5.13 »

Analyse II wurde vor 4 Jahren mit einem damals nach einer anderen Methode dargestellten Präparat ausgeführt.

Um eine Verwechselung mit der Kamala selbst zu vermeiden, schlagen wir für diesen Körper den Namen »Mallotoxin« (von Mallotus Phillipensis) vor.

Die Analyse lässt nicht erkennen, ob das Mallotoxin die Formel $C_{11}H_{10}O_3$ oder $C_{18}H_{16}O_5$ besitzt; wir hoffen aber durch die Darstellung eines Monobromderivates über diesen Punkt entscheiden zu können.

Das Mallotoxin löst sich in Alkalien sehr leicht unter Bildung einer gelbrothen Lösung, aus welcher durch Säuren der ursprüngliche Körper wieder abgeschieden wird.

In Wasser so gut wie unlöslich, löst es sich leicht in heissem Alkohol und Essigsäure, lässt sich aber am besten aus Benzol oder Toluol umkrystallisiren.

Durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid entsteht eine gelbe Acetylverbindung, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol die folgenden Zahlen bei der Analyse lieferte:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{11}H_8O_3(C_2H_3O)_2$	für $C_{18}H_{13}O_5(C_2H_3O)_3$
C	65.42	65.25	65.69	65.75 pCt.
H	5.33	5.32	5.11	5.02 »

Wir sind mit der weiteren Untersuchung dieser Derivate beschäftigt und möchten uns durch diese Notiz das ungestörte Ausarbeiten dieses Kapitels sichern, was wegen der schwierigen Darstellung des reinen Mallotoxins wohl einige Zeit in Anspruch nehmen wird.

Manchester, den 5. December.

---

648. H. G. Colman und W. H. Perkin (jun.): Ueber die trockene Destillation des Tetramethylenmonocarbonsauren Calciums mit Kalk.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. des Owens College Manchester.]

(Eingegangen am 9. Decbr; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung[1]) hat der Eine von uns über Versuche berichtet, welche den Zweck hatten, zu Derivaten eines viergliedrigen Ringes, des Tetramethylens, zu kommen.

Dieses Ziel erreicht man, wie schon mehrfach erwähnt, ganz leicht durch Behandlung der Natriumverbindung des Malonsäureäthers mit Trimethylenbromid.

Der bei dieser Reaction entstehende Tetramethylendicarbonsäureäther lässt sich leicht beim Verseifen in die freie Tetramethylen-

[1]) Diese Berichte XVI, 1793.

dicarbonsäure überführen, welch' letztere dann durch Erhitzen auf 180° quantitativ in Kohlensäure und die Tetramethylenmonocarbonsäure zerfällt.

$$\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2 . C(CO_2H)_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH . COOH\end{matrix} + CO_2.$$

Die Beweise für die Constitution dieser Säure sind in einer früheren Mittheilung kurz angedeutet, dieselben werden in einer in dem Journal of the Chemical Society bald erscheinenden ausführlichen Abhandlung eingehend discutirt werden.

Um den Hauptzweck dieser Untersuchung zu erreichen, erübrigt es noch, durch Abspaltung von Kohlensäure aus dieser Säure zu dem Tetramethylen selbst zu gelangen.

Eine Methode welche voraussichtlich mit Erfolg angewandt werden konnte, war die Destillation des Kalksalzes der Säure mit Kalk:

$$\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH . COO\\ CH_2 . CH . COO\\ CH_2 . CH_2\end{matrix} > Ca + Ca(OH)_2 = \begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH_2\\ CH_2 . CH_2\end{matrix} + 2CaCO_3.$$

Bei der eingehenden Untersuchung dieser Reaction hat es sich aber herausgestellt, dass hierbei entweder gar kein oder doch nur sehr wenig Tetramethylen entsteht, sondern dass eine viel tiefergreifende Zersetzung stattfindet. Da die erhaltenen Resultate von einigem Interesse sind, möchten wir sie der Gesellschaft kurz mittheilen.

Die Destillation des tetramethylenmonocarbonsauren Calciums mit Kalk wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Ein Gemisch von 1 Theil reinem tetramethylenmonocarbonsauren Calcium und 2 Theilen gelöschtem Kalk wurde in einem Bajonnetrohr von hartem Glas in einem Verbrennungsofen langsam von hinten nach vorn erhitzt. Nach kurzer Zeit und lange ehe die Röhre zum Glühen kam, entwich eine bedeutende Menge eines brennbaren Gases, während ein bräunlich gefärbtes Oel sich in den kühleren Theilen der Röhre condensirte.

Das Gas wurde in einen Gasbehälter geleitet, während das Oel in einem eingeschalteten und mit Eiswasser gekühlten Kolben besonders aufgefangen wurde.

Aus 50 g Säure erhielt man circa 25 g Oel und 5 L Gas.

Untersuchung des Gases.

Die Untersuchung des Gases wurde auf folgende Weise vorgenommen:

Da ein vorläufiger Versuch zeigte, dass dasselbe kein einheitlicher Körper sondern ein Gemisch war, wurde das Ganze in einem besonders

dafür hergestellten Apparat[1]) etwa 6 Mal durch eine 30 cm lange Schicht Brom langsam hin- und hergeleitet.

Schon beim ersten Durchleiten wurde mehr als $^2/_3$ des Gases absorbirt, später änderte sich aber das Volumen nicht mehr.

Um nun womöglich die Zusammensetzung des durch Brom absorbirten Gases zu bestimmen, wurde die noch stark bromhaltige Flüssigkeit so lange mit Natriumhyposulfitlösung behandelt, bis schliesslich ein fast farbloses, schweres Oel zurückblieb.

Dieses wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether abdestillirt, wobei nahezu 20 g eines schwach bräunlich gefärbten Oeles zurückblieben, welches bei der näheren Untersuchung sich als nahezu reines Aethylenbromid erwies.

Schon bei der ersten Destillation ging die ganze Menge zwischen 125—135° über, und bei nochmaligem Fractioniren konnten ganz leicht 10 g eines constant bei 131.5° siedenden Oeles erhalten werden, welches bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferte:

	Ber. für $BrCH_2CH_2Br$	Gefunden
Br	85.11	84.97 pCt.

Dass dieses Bromid wirklich Aethylenbromid war, konnte leicht durch Ueberführung in Acetylen bewiesen werden.

Die Entstehung des Aethylens bei der trockenen Destillation des tetramethylenmonocarbonsauren Calciums mit Kalk ist deswegen von Interesse, weil dasselbe offenbar aus dem zuerst entstehenden Tetramethylen durch die folgende einfache Spaltung entsteht:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} . \\ \\ . \end{matrix} \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CH_2 \end{matrix}$$

Merkwürdig ist es, dass das Tetrametylen bei so niederer Temperatur so leicht zerfallen sollte.

Zunächst wurde das durch Brom unabsorbirt gebliebene Gas durch Behandlung mit Kalilösung von überschüssigem Brom befreit und dann nach der Methode von Bunsen analysirt.

Mehrere Analysen von verschiedenen Darstellungen haben nun gezeigt, dass dies Gas wenigstens 81 bis 85 pCt. Wasserstoff und ausserdem wahrscheinlich 8 bis 9 pCt. Kohlenoxyd und 3 bis 4 pCt. Grubengas enthält.

Es war offenbar keine Spur Tetramethylen vorhanden.

Untersuchung des Oeles.

Das bei der trockenen Destillation des tetramethylenmonocarbonsauren Calciums mit Kalk sich bildende dunkelgefärbte Oel wurde zuerst behufs Entfernung von Wassertropfen in Aether gelöst und mit Chlorcalcium getrocknet.

---

[1]) Dieser Apparat soll in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben werden.

Nach dem Abfiltriren und Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine bräunlichgefärbte Flüssigkeit, welche bei der Destillation der Hauptmenge nach zwischen 100°—250° als nahezu farbloses Oel überging.

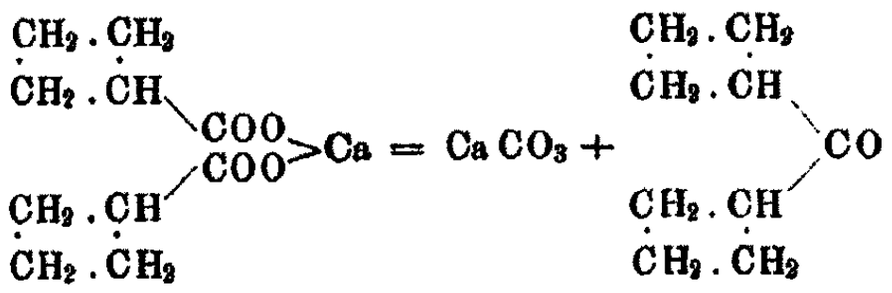
Beim Fractiouiren ging unterhalb 120° eine geringe Quantität eines petroleumartig riechenden Oeles über, dann blieb bei der weiteren Destillation das Thermometer bei etwa 135° und wieder bei etwa 200° einige Zeit stehen, weshalb zwei Hauptfractionen (120—150°) und (180°—220°) aufgefangen wurden.

Die Fraction 180°—220°, welche etwa 8g wog, wurde zuerst untersucht.

Nach zweimaliger Destillation ging bei weitem die Hauptmenge zwischen 200°—210° über, und durch wiederholtes Fractioniren konnte ein bei 204°—205° siedendes Oel isolirt werden, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

	Berechnet für $CH_2.CH.CO.CH.CH_2$ ($CH_2.CH_2$ $CH_2.CH_2$)	Gefunden I.	Gefunden II.
C	78.26	78.03	78.03 pCt.
H	10.14	10.34	10.42 »

Dieser Körper ist also das Ditetramethylenketon, das normale Product der trockenen Destillation des tetramethylenmonocarbonsauren Calciums:



Dieses Keton bildet ein farbloses, stark nach Pfeffermünz riechendes Oel, welches bei 204—205° siedet.

Mit Natriumbisulfit verbindet es sich auffallender Weise ziemlich leicht unter Bildung einer farblosen, schön krystallisirenden Verbindung, welche in Wasser ziemlich leicht löslich ist und durch Säuren momentan zersetzt wird.

Die verdünnte alkoholische Lösung giebt auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin einen gelben, öligen Niederschlag, wahrscheinlich die Hydrazinverbindung des Ketons. Um aber dieses Keton besser zu charakterisiren, wurde sein Verhalten gegen Hydroxylamin untersucht.

Zu diesem Zweck wurde eine Lösung von 1 g Keton (Sdp. 202 bis 208°) in verdünntem Alkohol mit einem Ueberschuss einer Hydroxylaminlösung 8 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde Wasser und einige

Tropfen verdünnter Salzsäure zugegeben und das sich ausscheidende Oel zwei- oder dreimal mit Aether extrahirt.

Nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers wurde ein farbloser Syrup erhalten, welcher selbst nach 4 tägigem Stehen über Schwefelsäure in Vacuum nicht erstarrte.

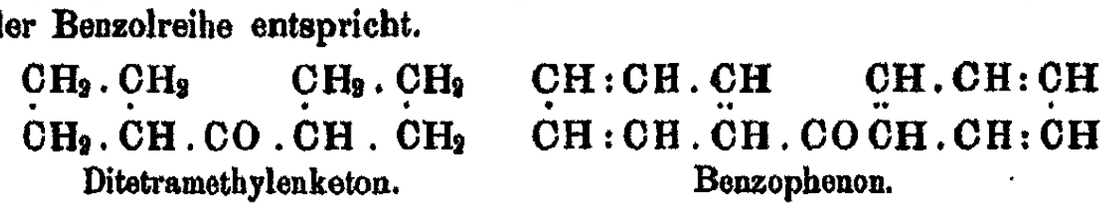
Die Analyse dieses Productes zeigte indessen, dass das erwünschte Oxim wirklich vorlag:

	Ber. für $C_{19}H_{15}NO$	Gefunden
N	9.15	9.19 pCt.

Das Ditetramethylenketon ist isomer mit dem Phoron (Sdp. 196°), Isophoron (208—212°), Campherphoron (202—205°) und Diallylaceton (Sdp. 175°).

Brom wirkt auf das Ditetramethylenketon leicht ein, aber stets unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure, wodurch bewiesen ist, dass in ihm keine doppelte Bindung vorhanden ist, sondern dass es wirklich zwei Tetramethylenringe enthält.

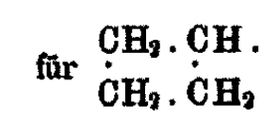
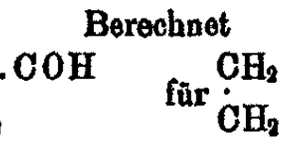
Das Ditetramethylenketon ist deswegen von Interesse, weil es dasjenige Derivat des Tetramethylens ist, welches dem Benzophenon der Benzolreihe entspricht.



Ditetramethylenketon. Benzophenon.

Zuletzt wurde die Fraction 120—150° des ursprünglichen Oeles untersucht.

Nach zweimaligem Fractioniren wurde aus diesem Oel eine bei 136—137° constant siedende Fraction erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden		Berechnet für 	Berechnet für 
	I.	II.		
C	72.66	72.66	71.43	73.47 pCt.
H	10.20	10.05	9.52	10.20 »

Diese Substanz kann also entweder der Tetramethylenaldehyd oder das Acetyltetramethylen sein.

Sie verbindet sich sehr leicht mit Natriumbisulfit unter Bildung einer sehr schön krystallisirenden Verbindung, welche in Wasser leicht löslich ist.

Mit Phenylhydrazin behandelt, entsteht eine gelbe, ölige Verbindung.

Mit Hydroxylamin verbindet sich die Substanz sehr leicht, leider konnte das Product nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Mit alkoholischem Kali gekocht, erleidet der Körper keine Veränderung.

Da dieses Oel ausserdem einen sehr charakteristischen, campherähnlichen Ketongeruch besitzt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass hier das wirkliche Acetyltetramethylen vorliegt.

Unter dem Namen »Acetyltetramethylen« ist früher[1]) eine Substanz beschrieben worden, welche aus der Acetyltetramethylencarbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure entsteht. Die weitere Untersuchung[2]) hat indessen gezeigt, dass dieser Körper kein Acetyltetramethylen ist, sondern das innere Anhydrid des Acetylbutylalkohols.

Wir sind mit der weiteren Untersuchung der oben beschriebenen Producte, wie auch mit der Darstellung des Tetramethylenaldehyds beschäftigt.

---

649. R. Creydt: Ueber die Raffinose oder Melitose und ihre quantitative Bestimmung.

[Mitgetheilt von B. Tollens.]

(Eingegangen am 9. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Als Ursache der auffallenden Erscheinungen, an dem sogenannten »spitzen Zucker«, welcher vermittelst gewisser Verfahren aus Rüben-Melasse gewonnen wird, ist die Gegenwart von Raffinose oder Melitose von Tollens[3]) aufgefunden worden, und es sind diese Beobachtungen von Scheibler[4]) und von v. Lippmann[5]) sowie von Loiseau u. A. bestätigt worden.

Wünschenswerth war nun, die Raffinose, welche von so grossem Einfluss ist, quantitativ bestimmen zu können, und schon in unserer früheren Publikation haben wir die Grundzüge hierzu angegeben[6]).

In einer soeben erschienenen Mittheilung hebt auch Scheibler[7]) die Wichtigkeit einer quantitativen Mittheilung hervor und giebt er

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1789.
[2]) Diese Berichte XIX, 2557.
[3]) Diese Berichte XVIII, 26. — Rischbiet und Tollens, diese Berichte XVIII, 2611; Ann. Chem. Pharm.
[4]) Diese Berichte XVIII, 1409, 1779.
[5]) Diese Berichte XVIII, 183, 3037.
[6]) Creydt, Ann. Chem. Pharm.
[7]) Diese Berichte XIX, 2868.

verschiedene vorläufige Notizen zu diesem Zwecke, welche sich auf die Eigenschaft des Methylalkohols, Raffinose aus »spitzem« Zucker leicht aufzunehmen, gründen.

Dies veranlasst mich (T.) darauf hinzuweisen, dass Herr R. Creydt auf meine Veranlassung nach den ursprünglich von ihm angegebenen Principien [1]) eine zweckdienliche Methode völlig ausgebildet und in ihren Grundzügen in einem speciell dem Zucker gewidmeten Journale bereits vorläufig publicirt hat [2]), die ausführliche Abhandlung mit Angabe der Begründung, der erforderlichen kleinen Kunstgriffe, der Vorsichtsmassregeln etc. liegt fertig vor und wird in der nächsten Zeit publicirt werden.

Die betreffende vorläufige Mittheilung möge hier reproducirt werden.

Nach einer kurzen Einleitung folgt:

»Man kann die Raffinose auf zwei verschiedene Arten quantitativ bestimmen und zwar:

I. Durch Polarisation und Inversion und Berechnung nach unten folgenden Formeln;

II. Durch Oxydation mit Salpetersäure und gewichtsanalytische Bestimmung der hierbei aus der Raffinose entstehenden Schleimsäure.

I. Polarisations- und Inversions-Methode.

Zu diesem Zwecke wandte ich (Creydt) die von Reichardt und Bittmann [3]) ausgearbeitete Art der Melasseuntersuchung an, mit Ausnahme kleiner Abweichungen, die hier noch nicht näher beschrieben werden können. Bei Anwendung von 5 ccm concentrirter Salzsäure von 38 pCt. HCl auf 100 ccm fand ich für je 100 Grade oder Skalentheile des Schmidt und Hänsch'schen Halbschattenapparates, welche reiner Rohrzucker oder reine Raffinose vor der Inversion zeigten, nachdem die Inversion ausgeführt war:

für Rohrzucker — 32.0° bei 20° C. [4])
für Raffinose + 50.7° bei 20° C. [5])

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2868.

[2]) Die deutsche Zuckerindustrie von W. Herbertz 1886, XI, No. 17, S. 757.

[3]) Vereins-Zeitschrift 32 B. (1882) October S. 764.

[4]) Diese Zahl weicht von den Angaben von Clerget und Tuchschmidt ab, stimmt dagegen befriedigend mit den von Gubbe gegebenen Werthen.

[5]) Dieser Werth ist von Biard (Vereins-Zeitschrift 36 B. (1886) S. 804) angezweifelt, er ist jedoch das Resultat vieler sorgfältiger Versuche und stimmt u. a. auch zu den Zahlen von v. Lippmann (Diese Berichte XVIII, S. 3089) und besonders von Scheibler (Diese Berichte XVIII, S. 1782). Bei stundenlangem Invertiren von Raffinose gehen bekanntlich die Zahlen viel weiter zurück (l. c.). T.

Bei Gemengen von Raffinose und Rohrzucker wurden natürlich intermediäre Zahlen erhalten. Aus diesen intermediären Zahlen kann man durch Combination mit den für reinen Rohrzucker und reine Raffinose gefundenen Werthen den Gehalt an den beiden Zuckerarten ermitteln. Zu diesem Zwecke beobachtet man:

Directe Polarisation . . . . . = A
Polarisation bei 20° C. nach der Inversion . . . . . = B
Differenz beider Bestimmungen (Polarisationsverminderung) = C

Auf diese Grössen wendet man die folgenden Formeln an, deren Berechnung und Erläuterung später genau angegeben werden wird, man erhält so den Procentgehalt an Rohrzucker oder Z, und an Raffinose oder R:

$$Z = \frac{C - 0.493\,A}{0.827}$$

$$R = \frac{A - Z}{1.57}$$

Diese Art der quantitativen Bestimmung giebt gute Resultate, sobald nicht noch sonstige polarisirende Stoffe, als z. B. Invertzucker oder Dextran, in den betreffenden Producten vorhanden sind; sind diese jedoch zugegen, so wird je nach dem mehr oder minder grossen Gehalt an diesen Substanzen das Resultat an seiner Richtigkeit mehr oder weniger starke Einbusse erleiden.

II. Schleimsäure-Methode.

Durch fremde polarisirende Stoffe wird die quantitative Bestimmung der Raffinose durch Oxydation zu Schleimsäure und Ermittelung dieser letzteren auf gewichtsanalytischem Wege nicht behindert.

Ein gewogenes Quantum der zu untersuchenden Substanz, in dem stets ziemlich nahe an 5 g Trockensubstanz enthalten sein müssen, wird mit 60 cc Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.15 zusammengebracht und im Wasserbade bis auf $^1/_3$ seines ursprünglichen Volums[1]) eingedampft.

Hierdurch ist sämmtliche vorhandene Raffinose zu Schleimsäure oxydirt. Nach dem Erkalten fügt man ein bestimmtes Quantum Wasser hinzu, um die aus dem Zucker etc. entstandene Oxalsäure am Auskrystallisiren zu hindern, ausserdem befördert man das Ausfallen der Schleimsäure durch Einrühren eines gewogenen Quantums Schleimsäure. Nach einer gewissen Zeitdauer ist die aus der Raffinose entstandene Schleimsäure mit der hinzugefügten ausgefallen, und man kann dieselbe auf einen vorher gewogenen Filter sammeln. Nachdem man durch

[1]) $^1/_3$ des ursprünglichen Volums von Substanz + Säure. T.

entsprechendes Auswaschen die dem Niederschlage anhaftenden Verunreinigungen entfernt hat, trocknet man.

Man wägt hierauf nach dem Erkalten im Filtertrockengläschen, zieht das Filter sowie die eingebrachte Schleimsäure in Rechnung und kann so nun aus dem Vergleiche zwischen gefundener Schleimsäure mit den von mir auf gleiche Weise in vielen Versuchen mit abgewogenen Gemengen von Rohrzucker und Raffinose gefundenen Zahlen zu Werthen gelangen, die die gesuchte Raffinose bis auf 0.3 pCt. genau angeben. Nähere Angaben über diese Methode werden in nächster Zeit ausführlich veröffentlicht werden.«

Besonders die Schleimsäure-Methode hat Schwierigkeiten bereitet, und nur durch sehr zahlreiche Versuche mit den verschiedensten zusammengewogenen Gemengen von Raffinose und Rohrzucker und durch verschiedene Abänderungen ist es R. Creydt möglich geworden, dieselbe brauchbar zu machen und empirisch eine graphische Tabelle auszuarbeiten, welche erlaubt, aus der erhaltenen Schleimsäuremenge die vorhanden gewesene Raffinose zu ermitteln.

Die Schleimsäure-Methode ist gegenüber der Polarisations-Methode (und auch vielleicht Scheibler's Methode) von der Gegenwart von Invertzucker und anderen drehenden Substanzen, welche keine Schleimsäure liefern, unabhängig und somit wohl in allen Fällen anzuwenden, da die einzige bis jetzt bekannte Substanz der Melasse, welche Schleimsäure liefert, das Lävulan v. Lippmann's[1]) nur selten oder in minimalen Mengen vorkommen wird.

Mit Hülfe der angegebenen Verfahren hat Creydt gefunden, dass auch gewöhnliche Melasse häufig (vielleicht immer) kleine Quantitäten Raffinose enthält, welche, wie besonders v. Lippmann[2]) gefunden hat, in der Rübe vorkommt, sich in der Melasse anreichert und bei der Entzuckerung der Melasse anhäuft, bis sich durch ihren Einfluss »spitzer Zucker« abscheidet, und bis zuletzt Raffinose selbst krystallisirt.

In Betreff der Formel der Raffinose möge darauf hingewiesen werden, dass ich mit Rischbiet in Gemeinschaft[3]) ebenfalls angegeben habe, dass nicht die Formel $C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ richtig ist, sondern eine andere, welche den thatsächlich gefundenen 15 pCt. Wasser entspricht, dass wir jedoch weiter dazu gelangt sind, nicht $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, sondern die Formel $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$, welche 6 Mal die Glycose-Gruppe mit C_6 enthält und also doppelt so gross als die Loiseau-Scheibler'sche ist, für die richtige zu halten, eine Ansicht, welche ich auch heute noch vertrete.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1510.
[2]) Diese Berichte XVIII, 3087, 3335.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2614.

Ich möchte folglich einstweilen die Namen, welche Scheibler vorschlägt, nämlich Raffinotriose oder Mellitriose nicht annehmen und möchte vorziehen, bis völlige Sicherheit über die Moleculargrösse dieses Zuckers sowie einiger anderer erreicht sein wird, die alten Namen Raffinose oder Melitose beizubehalten. T.

---

650. L. Brieger: Ueber ein neues Krämpfe verursachendes Ptomaïn.

[Aus der I. med. Universitätsklinik zu Berlin.]

(Eingegangen am 9. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Arthur Nicolaier, der unter Flügge's Leitung arbeitete, fand in Erdproben einen anaëroben Bacillus, der bei Thieren die fürchterlichen Erscheinungen des Wundstarrkrampfes (Tetanus traumaticus) hervorruft. Die gleiche Bacterie züchtete Rosenbach aus der Wunde eines am Wundstarrkrampfe verstorbenen Mannes. Aus Fleischbrei, der vorzugsweise die Rosenbach'sche Microbie enthielt — Reinculturen des Tetanuserregers sind bisher überhaupt noch Niemandem geglückt —, habe ich eine Base dargestellt, welche bei Thieren den gleichen Symptomencomplex vermittelt, wie er nach Inficirung mit dem specifischen Bacillus zu Tage tritt. Dieses Ptomaïn, Tetanin von mir genannt, ist gemäss der Analyse seines in Blättchen krystallisirenden Platindoppelsalzes zusammengesetzt nach der Formel $C_{13}H_{30}N_2O_4$ (cf. Untersuchungen über Ptomaïne III. Theil).

Dem Tetanin bin ich kürzlich auch noch in menschlichen Cadavertheilen begegnet, die mehrere Monate lang übereinandergeschichtet der Fäulniss ungestört überlassen worden waren. Die Natur dieser Base liess sich nicht bloss durch die chemischen und physiologischen Eigenschaften, sondern auch durch die Analyse erhärten.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{30}N_2O_4 . HCl)_2PtCl_4$
Pt	28.95	28.65 pCt.

Neben dieser Base habe ich in den Tetanusculturen noch ein anderes Krämpfe verursachendes Ptomaïn gefunden. Und zwar gelang zunächst die Darstellung dieser Base nach den in meinen früheren Abhandlungen geschilderten Fällungsmethoden. Eine bessere Ausbeute erzielte ich aber, als ich folgendermaassen vorging.

Die vier bis sechs Wochen alten Culturen, als Nährsubstrat diente Rindfleisch, wurden mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht, filtrirt. Das Filtrat zum Syrup eingedampft wurde mit wässriger Bleiacetatlösung und Alkohol versetzt. Vom Unlöslichen wird dann abfiltrirt, das Blei aus dem Filtrat möglichst als Chlorblei entfernt, der Alkohol verdunstet und die letzten Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff weggeschafft. Das alsdann stark alkalisirte Filtrat wird im Dampfstrome destillirt. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat wird zur Trockne eingedampft und behufs Abscheidung des Salmiaks mit absolutem Alkohol erschöpft. Nach Verjagung des Alkohols wird die neue Base durch Goldchlorid als ein in Blättchen krystallisirendes Doppelsalz gewonnen. Bisweilen ist noch etwas Putrescin $C_4H_{12}N_2$ im Destillat vorhanden, das durch sein Pikrat abgetrennt werden kann.

Das leicht lösliche Golddoppelsalz der neuen Base schmilzt bei 130° C. und ist nach der Formel $C_5H_{11}N \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$ zusammengesetzt.

	Versuch			Theorie
Au	46.54	—	—	46.35 pCt.
C	—	14.05	—	14.10 »
H	—	3.57	—	3.29 »
N	—	—	3.15	2.82 »

Die reine Base $C_5H_{11}N$ ist flüchtig, siedet nahe bei 100° C. und konnte wasserfrei noch nicht erhalten werden. Das krystallinische Chlorhydrat schmilzt bei ca. 205° C und ist in Wasser und absolutem Alkohol sehr leicht löslich. Das in Blättchen krystallisirende, wenn einmal ausgeschieden, in Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz, welches bei 240° C. sich zersetzt, entspricht der Formel

$$(C_5H_{11}N \,.\, HCl)_2PtCl_4 \,.$$

	Gefunden	Berechnet
Pt	33.84	33.97 pCt.

Mit Phosphorwolframsäure geht diese Base eine weisse Fällung ein, mit Phosphormolybdänsäure giebt sie einen gelben und mit Kaliumwismuthjodid einen rothen krystallinischen Niederschlag. Mit Pikrinsäure verbindet sich dieses Ptomaïn zu leicht löslichen Nadeln. Die Aufklärung der Constitution dieser Base beschäftigt mich gegenwärtig noch. Jedenfalls liegt hier nicht Piperidin vor (dessen Chlorhydrat bei 234—236° C., dessen Platindoppelsalz bei 195—196° C. und dessen Golddoppelsalz bei 204—206° C. schmilzt).

Dieses Ptomaïn bewirkt bei Thieren in relativ grösseren Gaben hypodermatisch beigebracht, anfänglich fibrilläre Zuckungen in den verschiedensten Muskelgruppen, vorzugsweise den Gesichts- und in Halsmuskeln; die Thiere werden dann immer schwerfälliger ihren Bewegungen, schliesslich sind sie vollkommen gelähmt. Mit der Zunahme der Lähmungserscheinungen wächst auch die Intensität

der Krämpfe, die in heftigster Weise sämmtliche Muskelgruppen befallen. Das auf dem Boden mit ausgespreizten Extremitäten niedergeduckte Thier führt dabei förmlich Schwimmbewegungen aus. Der Kopf wird opisthotonisch nach hinten und nach den Seiten gestreckt. Endlich fällt das Thier hülflos auf die eine Körperhälfte und heftige Krampfattacken beschliessen die Scene. Manche Thiere scheinen ziemlich resistent gegen dieses Gift zu sein.

Uebrigens verträgt das Tetanin die Operation im Dampfstrom und kann aus dem Destillationsrückstand gewonnen werden.

651. Otto N. Witt: Zur Constitution der Saffranine.

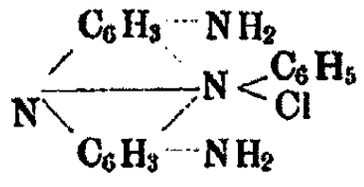
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Nachdem gleichzeitig und unabhängig von einander Bernthsen und ich [1]) die Farbstoffe der Toluylenrothgruppe als Amidoeurhodine oder, was dasselbe ist, als Diamidoazine erkannt hatten, haben Bernthsen [2]) und Andresen [3]) versucht, die gewonnenen Resultate auch zur Erkenntniss der Saffranine zu verwerthen, wobei beide Forscher in ihren Speculationen nahezu übereinstimmend zur fast gleichen Ansicht gelangten. Auch mich hat diese Frage auf das Lebhafteste interessirt und obgleich ich der Ansicht bin, dass die experimentelle Lösung derselben Herrn Nietzki, dem allein wir die bisherigen Aufschlüsse über dieses Thema verdanken, überlassen bleiben muss, so möchte ich mir doch erlauben, auch meine Ansicht über die Constitution der Saffranine auszusprechen, weil dieselbe nicht unwesentlich von den Resultaten der Herren Bernthsen und Andresen abweicht.

In den erwähnten Abhandlungen gelangt Andresen zu der Formel



für das salzsaure Phenosaffranin, während Bernthsen mit der Formel



---

[1]) Diese Berichte XIX, 2605.

[2]) Verh. d. nat. med. Ver. z. Heidelberg N. F. III, 5. Heft, sowie diese Berichte XIX, 2690.

[3]) Diese Berichte XIX, 2211.

(Diamidophenylazoniumchlorid) der Azin-Natur des Saffranins mehr Rechnung trägt. Ueberträgt man, durch Verbindung der beiden mittleren Stickstoffatome, die jetzt herrschenden Ansichten über die Natur der Azine auf die Andresen'sche Formel, so wird dadurch auch der Platz des fünfwerthig abgesättigten Stickstoffs so verschoben, dass die Formel sich in die zuerst von Bernthsen aufgestellte verwandelt. Beiden Formeln gemeinsam sind auch die nachfolgenden Punkte:

1. Erklärt weder die eine noch die andere die über allen Zweifel erhabene Nichtidentität der isomeren Dialkylsaffranine.

2. Gehen beide Formeln von der Voraussetzung aus, dass in zunächst gebildetes Diparaamidodiphenylamin ein weiteres Molekul eines primären Amins (bei Phenosaffranin also Anilin) in zwei Orthostellungen verkettend mit seinen Stickstoffvalenzen eingreift.

Beide Punkte geben Veranlassung zu gewichtigen Einwänden. Schon bei Aufstellung seiner Formel macht Bernthsen darauf aufmerksam, dass die Symmetrie derselben eine Verschiedenheit der Monoäthylsaffranine von W. Schweitzer[1]) sowie der beiden Diäthylsaffranine Nietzki's[2]) nicht zulässt und er zieht daher diese Verschiedenheit in Zweifel. Die Verschiedenheit der nach den zwei möglichen Methoden darstellbaren mono- und dialkylirten Saffranine ist aber eine so constante und so auffallende, dass, selbst wenn die betreffenden Publicationen nicht vorlägen, Niemand, der sich mit diesen Körpern eingehender beschäftigt hat, an ihr zweifeln könnte.

Auch der zweite Punkt ist nicht einwurfsfrei. In der Vorstellung, dass bei der gemeinsamen Oxydation von Diamidodiphenylamin (einem Triamin mit 5 disponiblen Wasserstoffatomen) und Anilin das erstere nur in seinen Kohlenstoffkernen, das letztere nur am Stickstoff angegriffen werden soll, scheint mir etwas sehr Gezwungenes zu liegen. Bei derartigen Oxydationen tritt, soweit dieselben bis jetzt näher verfolgt worden sind, der Wasserstoff stets in Atompaaren aus und zwar wird fast stets das eine Wasserstoffatom einer Kohlenstoffaffinität entzogen, während das andere vom Stickstoff geliefert wird.

Nur wenn man diese Gesetzmässigkeit zugiebt[3]), begreift man die Bildung der Indamine und Indophenole. Passt man nun die Bildungsgleichung des Phenosaffranins aus Diamidodiphenylamin und Anilin dieser Forderung an, so ergiebt sich das nachfolgende Schema für

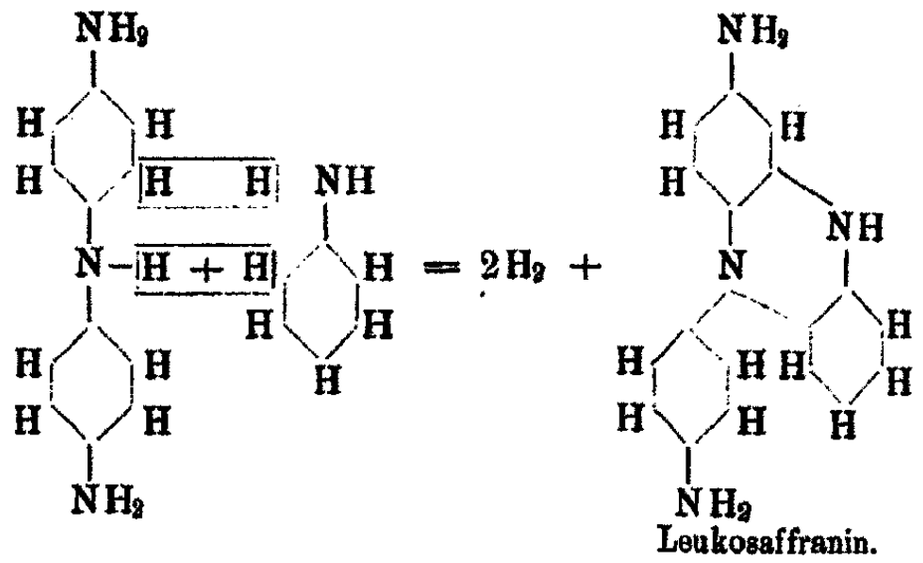
---

[1]) Diese Berichte XIX, 150.

[2]) Diese Berichte XVI, 470.

[3]) Ich habe auf diese Gesetzmässigkeit schon früher (Diese Berichte XII, [1879] 939) hingewiesen, nur verlegte ich, den damals herrschenden Ansichten über die Resistenz des aromatischen Ringes gemäss, den Angriffspunkt des Kohlenstoffs in die vorhandenen Methylgruppen.

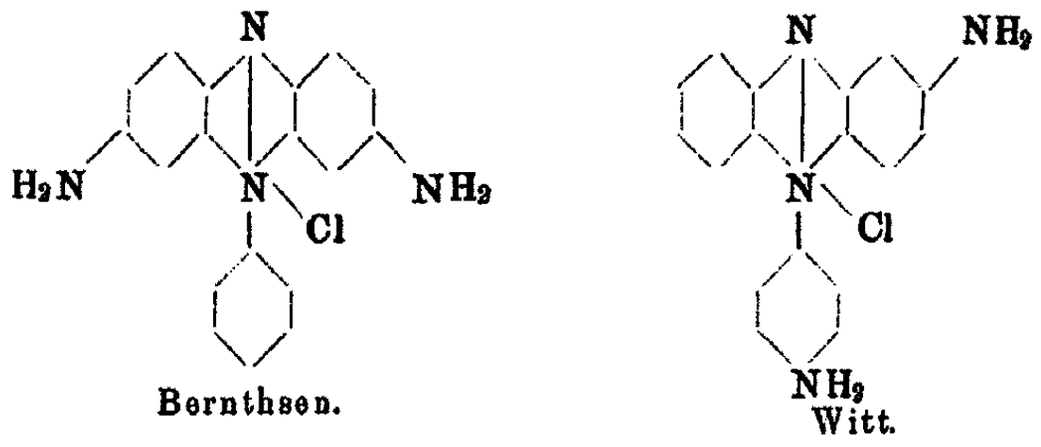
diesen Vorgang und gleichzeitig eine neue, asymmetrische Formel für das Phenosaffranin, resp. dessen Leukoverbindung:



Leukosaffranin.

Die, dieser Anschauung entsprechende Formel des Phenosaffranins ist, ebenso wie die von Bernthsen, die eines Diamidophenazoniumchlorids; sie unterscheidet sich nur durch die Stellung der Amidogruppen von derselben, wie aus einer übereinstimmenden Schreibweise beider Formeln ersichtlich ist:

Salzsaures Phenosaffranin:



Bernthsen. Witt.

Der Vorzug aber, den meine Formel vor der von Bernthsen voraus hat, abgesehen von der, wie ich glaube, weniger gezwungenen Bildungsweise, ist die aus ihr mit Nothwendigkeit hervorgehende und den unleugbaren Thatsachen entsprechende Verschiedenheit ihrer isomeren Mono- und Dialkylderivate.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass ich die von Bernthsen sowohl wie Andresen hervorgehobene Nothwendigkeit, die Formel des Saffranins derjenigen des Methylenblaues anzupassen, durchaus nicht einsehen kann, da die Aehnlichkeit dieser beiden Farbstoffe keineswegs so bedeutend ist, wie die genannten Forscher annehmen.

Nachschrift. Seit Abfassung der vorstehenden Abhandlung ist mir in dem inzwischen erschienenen Heft 17 dieser Berichte der Aufsatz meines Freundes Nietzki über das gleiche Thema zuge-

gangen. Das in dieser Arbeit beigebrachte Belegmaterial ändert Nichts an meiner oben dargelegten Auffassung dieser für die Chemie der künstlichen Farbstoffe bedeutungsvollen Frage. Der von Hrn. Nietzki angedeutete Weg der Darstellung isomerer Xylidin-Saffranine ist jedenfalls der einfachste und kürzeste Nachweis der Brauchbarkeit oder Unhaltbarkeit der Bernthsen'schen Formel, nach welcher alle sechs isomeren Xylidine im Stande sein sollten, Saffranine zu erzeugen.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin, den 6. December 1886.

652. Robert Otto und Adalbert Rössing: Ueber eine Disulfonsäure des Sulfobenzid.

(Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

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

Bereits im Jahre 1879 hat der Eine von uns der Gesellschaft mitgetheilt[1]), dass bei Einwirkung von 2 Molekülen Schwefelsäurechlorhydrin auf 1 Molekül Sulfobenzid leicht und glatt unter Abspaltung von Salzsäure in Gemässheit der Gleichung:

$$C_{12}H_{10}SO_2 + 2\left\{\begin{matrix}SO_2OH\\Cl\end{matrix}\right. = 2HCl + C_{12}H_8(SO_2OH)_2SO_2$$

eine Disulfonsäure des Sulfobenzids entstehe und deren ausführliche Untersuchung sich vorbehalten. Nachdem diese, durch andere Arbeiten immer und immer wieder hinausgeschoben, nun endlich zu einem gewissen Abschlusse gebracht werden konnte, mögen die Resultate derselben hier eine Stelle finden.

Darstellung der Sulfobenziddisulfonsäure.

Zur Darstellung der Säure verfährt man genau so wie für die Darstellung der Monosulfonsäure des Sulfons empfohlen worden ist[2]), nur mit dem Unterschiede, dass man auf 1 Molekül des Sulfons 2 Moleküle Chlorsulfonsäure, zweckmässiger noch, etwas mehr einwirken lässt. Bei Anwendung von z. B. 300 g Sulfobenzid und 340 g Chlorhydrin

---

[1]) R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonsäuren von Sulfonen; diese Berichte XII, 214.

[2]) Vergl. Robert Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids in diesen Berichten XIX, 2417.

(statt 320 g, d. i. die berechnete Menge) und Erhitzen auf 150—160° war die Reaction innerhalb 24 Stunden beendigt, das Product, eine zähe schwarze Masse, völlig wasserlöslich. Da das aus dieser dargestellte Baryumsalz sich bei der fractionirten Krystallisation als ein einheitlicher Körper auswies und ebenso die bei anderen Darstellungen erhaltenen gleichen Salze einheitlicher Natur waren, endlich auch aus den verschiedenen Salzfractionen immer dasselbe Chlorid von demselben Schmelzpunkte resultirte, so glauben wir annehmen zu dürfen, dass sich bei der Reaction nur eine Disulfonsäure bildet oder wenigstens doch, dass dabei Isomere nur in ganz untergeordneter Menge entstehen.

Die aus ihrem Bleisalze mittelst Schwefelwasserstoffs abgeschiedene Sulfobenziddisulfonsäure blieb beim Eindunsten der wässrigen Lösung, schliesslich über Schwefelsäure, ähnlich wie die Sulfobenzidmonosulfonsäure, in Gestalt einer gelblichen, langfaserigen, an der Luft zerfliesslichen Masse zurück, die in Wasser und auch in Alkohol sich leicht löste, in Aether wie in Benzol nicht löslich war und beim Erhitzen über 100° noch Wasser verlor. Die Säure bildet nur neutrale Salze, Salze mit einem Aequivalent Base konnten nicht erhalten werden[1]).

Kaliumsalz, $C_{12}H_8(SO_2OKa)_2SO_2 + H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliches, aus Weingeist in kleinen, schwach glänzenden Blättchen krystallisirendes Salz, welches sein Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 110° verliert.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.0	3.8 pCt.
Ka	17.2[2])	17.2 »
C	31.5	31.7 »
H	2.1	1.8 »

Aus einer mit einem Aequivalent Kaliumcarbonat versetzten wässrigen Lösung der Säure schied nach angemessener Concentrirung absoluter Alkohol ein Salz ab, welches nach dem Entwässern 17 pCt. Kalium enthielt, also neutrales Salz war. Ebenso entstand durch Zufügen von 1 Aequivalent metallischen Natriums zu einer alkoholischen Lösung der Säure neutrales Salz. Das direct aus der Flüssigkeit sich ausscheidende Salz enthielt nach dem Entwässern 17.0 pCt. Kalium.

Natriumsalz, $C_{12}H_8(SO_2ONa)_2SO_2 + 3H_2O$. In Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt es aus heissem, verdünntem Alkohol in

---

[1]) Versuche, das Sulfobenzid durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° in eine Sulfonsäure zu verwandeln, haben nur negative Resultate ergeben. Es möge hier daran erinnert werden, dass sich nach früheren Erfahrungen (a. a. O.) kleine Mengen von Disulfonsäure regelmässig schon bei Einwirkung gleicher Moleküle Sulfon und Chlorsulfonsäure bilden.

[2]) Im wasserfreien Salze. Analog bei den anderen Salzen.

kleinen fast atlasglänzenden Blättchen, die bei 210° eich noch nicht zersetzen und ihr Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 110° verlieren.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	11.1	11.3 pCt.
Na	10.8	10.9 »

Ein primäres Kaliumsalz der Sulfobenziddisulfonsäure konnte nicht erhalten werden. Durch Hinzufügen von 1 Aequivalent Kaliumcarbonat oder metallischem Natrium zu einer wässrigen resp. weingeistigen Lösung der Säure resultirten Salze mit 10.8 pCt. Natrium im entwässerten Zustande.

Calciumsalz, $C_{12}H_8[(SO_2O)_2Ca]SO_2 + 6^1/_2H_2O$. Kleine, in Wasser reichlich lösliche Blättchen, die sich noch nicht bei 250° zersetzen.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	21.35	21.95 pCt.
Ca	9.7	9.6 »

Baryumsalz, $C_{12}H_8[(SO_2O)_2Ba]SO_2 + 5H_2O$. Schwere weisse, unter Umständen zu Warzen vereinigte undeutliche Krystalle, die in heissem Wasser weit löslicher als in kaltem sind und ihr Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 150° abgeben.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.8	14.9 pCt.
»	14.7	
Ba	26.4	26.7 »
»	26.6	

Bei einem Versuche der Darstellung des sauren Baryumsalzes wurde, wie bei den anderen Versuchen der Darstellung primärer Salze der Sulfonsäure, nur neutrales Salz erhalten. Gefunden im wasserfreien Präparate 26.5 pCt. Baryum (Berechnet 26.7 pCt.).

Kupfersalz, $C_{12}H_8[(SO_2O)Cu]SO_2 + 3^1/_2H_2O$. In Wasser leicht lösliche blaugrüne Warzen, welche ihr Krystallwasser beim Erhitzen bis auf 110° verlieren. In Weingeist weniger löslich.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	14.4	14.3 pCt.
Cu	14.2	14.4 »

Bleisalz, $C_{12}H_8[(SO_2O)Pb]SO_2 + 3H_2O$. Kleine concentrisch, gruppirte, schwach glänzende weisse Nadeln. In heissem Wasser reichlich löslich.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.3	9.3 pCt.
Pb	35.2	35.5 »

Chlorid. In Wasser und Aether unlösliche, in siedendem Alkohol und auch in Benzol ziemlich leicht lösliche, kleine, fast fettglänzende Blättchen, die bei 175—176° schmelzen.

Gefunden	Berechnet
Cl 16.9	17.1 pCt.

Amid. Weisse Nadeln, ziemlich schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol. In Aether und Benzol fast unlöslich. Schmelzpunkt 242°.

Anilid. Bei 212° schmelzende, glänzende weisse Blättchen, die sich gegen Lösungsmittel wie das Amid verhalten.

Aether. Entsteht nur in geringen Mengen bei Einwirkung aequivalenter Mengen von Natriumäthylat und Chlorid in siedendem Alkohol, neben wesentlichen Mengen von sulfonsaurem Natrium. Er hinterbleibt aus ätherischer Lösung in Gestalt einer eisblumenähnlichen Masse, welche bei 81—82° schmilzt, in Wasser sich nicht löst, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether ziemlich leicht löslich ist. Die Verbindung zerfällt schon beim Stehen ihrer alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schnell in siedendem Alkohol, in ihre Componenten.

Diphenylsulfon (?). Beim Erhitzen der Sulfobenziddisulfonsäure mit Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid nach dem Vorgange von A. Michael und A. Adair[1]) in geschlossenen Röhren 20—30 Stunden auf etwa 200°, behufs Ueberführung der Säure in ihr Diphenylsulfon, wurde der grösste Theil derselben in dunkle theerartige oder harzige Producte verwandelt, aus welchen nach dem Waschen mit Wasser siedender Eisessig neben viel Harz nur äusserst geringe Mengen eines schwefelhaltigen Körpers aufnahm, der nach der Beseitigung des Harzes durch Umkrystallisiren aus Alkohol kleine weisse undeutliche Krystalle bildete, die bei 192—193° schmolzen.

Diese enthielten, nach einer nur mit 0.112 g Substanz[2]) angestellten Elementaranalyse 57.6 pCt. Kohlenstoff und 3.8 pCt. Wasserstoff. Das gesuchte Sulfon verlangt, der Formel $SO_2 < \begin{matrix} C_6H_4SO_2C_6H_5 \\ C_6H_4SO_2C_6H_5 \end{matrix}$ gemäss, 57.8 pCt. Kohlenstoff und 3.6 pCt. Wasserstoff. Auffallend ist uns, dass der Schmelzpunkt des Diphenylsulfons der Disulfonsäure des Sulfobenzids fast zusammenfallen sollte mit dem des Phenylsulfons der Monosulfonsäure des gleichen Sulfons. Dieser liegt nämlich nach unseren früheren Beobachtungen bei 190—191°[3]).

---

[1]) Diese Berichte X, 583.

[2]) Die Ausbeute aus ungefähr 10 g Sulfobenzidsulfonsäure. Bei anderen, unter etwas veränderten Bedingungen angestellten Versuchen wurde keine bessere Ausbeute erhalten.

[3]) In der Abhandlung von R. Otto: Ueber die Metamonosulfonsäure des Sulfobenzids (a. a. O.) befindet sich auf Seite 2421, Absatz 4, Zeile 1 ein Druckfehler, der hier verbessert werden möge. Es heisst dort: Phenylsulfon aus Sulfobenzid**di**sulfonsäure, während es hätte heissen müssen: Phenylsulfon aus Sulfobenzid**mono**sulfonsäure.

Die in derselben Abhandlung auf Seite 2422 in Anm. 1 auf Grund einer

Versuche, das Sulfobenzid durch Einwirkung von 3 Mol. Chlorschwefelsäure in eine Trisulfonsäure zu verwandeln, haben nur negative Resultate ergeben. Sowohl beim Erhitzen der Körper unter gewöhnlichem Drucke als auch in geschlossenen Röhren bildete sich nur Disulfonsäure; ja selbst beim Erhitzen des Chlorids der Disulfonsäure mit Schwefelsäurechlorhydrin unter Zusatz von Phosphorsäureanhydrid auf ungefähr 160° fand die Bildung einer Trisulfonsäure-Verbindung nicht statt.

Zur Frage nach der Constitution der Sulfobenzid-disulfonsäure.

Aus der von dem Einen von uns nachgewiesenen Identität[1]) des aus der Benzolmetadisulfonsäure und Benzol bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid sich bildenden Sulfons mit dem Sulfone, welches aus der Sulfobenzidmonosulfonsäure unter denselben Bedingungen entsteht, darf man folgern, dass bei der Bildung der Monosulfonsäure des Sulfobenzids die Gruppe SO_2OH zu der vorhandenen Gruppe $SO_2C_6H_5$ in die Metastellung tritt, so dass also die Sulfonsäure eine Metasäure darstellt, deren Constitution, wenn man dem Sulfobenzid die Formel $SO_2 < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$ giebt, sich in der Formel $\underset{(1)}{SO_2} < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4SO_2OH_{(3)} \end{matrix}$ ausdrücken lässst. Bei der Leichtigkeit, mit welcher sich diese Verbindung in Disulfonsäure überführen lässt und der Gleichwerthigkeit der beiden Phenylradikale im Sulfobenzid, ist nun wohl anzunehmen, dass bei der Bildung der Disulfonsäure aus der Monosulfonsäure die Gruppe SO_2OH in das intakte Radikal C_6H_5 und dann zu der Gruppe

---

oberflächlichen Beobachtung gemachte Angabe, dass Phenylendiphenylsulfon durch nascirenden Wasserstoff in alkalischer Lösung leicht unter Bildung von sulfinsaurem Salz reducirt wurde, muss ich neueren, exacteren Erfahrungen gegenüber dahin berichtigen, dass selbst nach 14-tägiger Behandlung mit Natriumamalgam in Alkohol fast alles Sulfon sich noch unverändert in der Flüssigkeit befand; die alkalische Flüssigkeit gab, nach Entfernung des Sulfons durch Zusatz von Wasser und dem Uebersättigen mit Salzsäure an Aether, ausser einem nicht näher untersuchten öligen, wasserunlöslichen Körper sehr kleine Mengen einer wasserlöslicher Verbindung ab, die sich gegen Lakmuspapier und auch gegen Zink und Salzsäure wie Benzolsulfinsäure verhielt. Aetzkali, welches auf Aethylendiphenylsulfon leicht unter Bildung von sulfinsaurem Salz und Phenylsulfonäthylalkohol einwirkt (Otto: Beiträge zur Kenntniss der Disulfone; Journ. f. prakt. Chem. XXX), scheint auf jenes exquisit aromatische Sulfon erst bei etwa 200° unter Druck und in Alkohol zu reagiren. — Ueber den Verlauf der Reaction hoffen wir in Bälde Mittheilung machen zu können.

[1]) Diese Berichte XIX, 2417.

SO_2 in die gleiche Stellung tritt, wie die schon vorhandene Sulfonsäuregruppe. Hiernach ist es höchst wahrscheinlich, dass die fragliche Säure die Metadisulfonsäure des Sulfobenzids darstellt: $SO_2{<}{}^{C_6H_4SO_2OH\,(3)}_{C_6H_4SO_2OH\,(3)}$ (1). Wollte man jedoch annehmen, dass bei der Entstehung der Disulfonsäure die Sulfonsäure-Gruppe in das Radikal C_6H_4 einträte, so müsste sich das Sulfobenzid, bei der unzweifelhaften Gleichwerthigkeit seiner beiden Phenylradikale, auch leicht in eine Tri- oder Tetrasulfonsäure — bei Einwirkung von 3 resp. 4 Mol. Chlorschwefelsäure — verwandeln lassen, was aber, wie oben erörtert wurde, thatsächlich nicht der Fall ist.

---

653. Robert Otto und Adalbert Rössing: Verhalten der Alkyldisulfide und Alkyldisulfoxyde (Ester der Thiosulfonsäuren) gegen Kaliumsulfid.

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

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

I. Reduction der Alkyldisulfide zu Sulfhydraten mittelst Kaliumsulfid.

Bekanntlich lassen sich die Alkyldisulfide leicht durch nascenten Wasserstoff in Mercaptane, durch Zinkstaub in Mercaptide[1]) verwandeln. Die gleiche Reduction erleiden die Disulfide durch Kaliumsulfid Erhitzt man dieselben mit einer alkoholischen Lösung von Einfachschwefelkalium, so gehen sie in sehr kurzer Zeit, fast augenblicklich, unter Bildung von Mehrfachschwefelkalium in Kaliummercaptide über. Zum Beispiel:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2Ka_2S = 2\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\Ka\end{matrix}\right\}S + Ka_2S_2\ ^2).$$

Einige Gramm Phenyldisulfid wurden mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid gelinde erwärmt; sofort verfärbte sich die Flüssigkeit, nahm eine braunrothe Färbung an, deren Intensität mit dem Erwärmen noch zunahm und schied dann ein braunrothes Oel ab,

---

[1]) $R_2S_2 + Zn = \left\{\begin{matrix}R_2\\Zn\end{matrix}\right\}S_2$ (vergl. R. Otto, diese Berichte X, 939).

[2]) Alkoholisches Kali erzeugt aus den Disulfiden Kaliummercaptid und sulfinsaures Salz. Diese Berichte IX, 1637.

welches aus in Alkohol schwerer löslichem Kaliumpolysulfuret bestand. Die über diesem stehende Flüssigkeit, welche durch Wasser nicht mehr getrübt wurde, enthielt das entstandene Kaliumphenylmercaptid. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure der Destillation unterworfen, gingen mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen von Thiophenol über, welches sich leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften, wie an dem Verhalten seiner ammoniakalischen Lösung an der Luft, in welches es schnell zu bei 60° schmelzendem Disulfid zurückverwandelt wurde, erkennen liess. Ebenso leicht wie Phenyldisulfid wurden Paratolyldisulfid und Benzyldisulfid durch alkoholisches Kaliumsulfid zu den entsprechenden Mercaptiden reducirt, und endlich konnten wir auch der Reihe der Fettkörper angehörende Disulfide, wie z. B. Aethyldisulfid und Amyldisulfid auf diesem Wege schnell und vollständig in ihre Mercaptide verwandeln. Hiernach scheint die Reaction einer allgemeinen Verwendbarkeit fähig zu sein und, da die Alkyldisulfide durch Schwefelkalium keine Veränderung erleiden, auch ein einfaches Mittel zur Unterscheidung und Trennung jener Verbindungen von den Disulfiden zu gewähren. Ein Disulfid wird nach kurzem Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Einfachschwefelkalium völlig in wasserlösliches Mercaptid verwandelt sein, während das Sulfid unverändert in der Flüssigkeit sich erhält und aus derselben durch Wasser fällen lässt [1]).

Kaliumdisulfid wirkt auf Alkyldisulfide in weingeistiger Lösung nicht oder nicht nennenswerth ein, wie man annehmen kann, weil die Neigung jener Verbindung in höhere Sulfide überzugehen weit geringer ist als die Neigung des Einfachschwefelkaliums sich in Zweifach-

---

[1]) Einige vor längerer Zeit bereits von Hrn. Crafts mittelst seines Luftthermometers gütigst vorgenommene Siedepunktsbestimmungen mögen hier endlich einen Platz finden.

Paratoluolsulfhydrat siedet zwischen 190°.2—191°.7.

Paratoluoldisulfid. Das in die Flüssigkeit eingetauchte Thermometer zeigte beim Beginne des Siedens 307°; als dann das Instrument aus der Flüssigkeit gehoben und in die Dämpfe gebracht wurde zeigte es während der Destillation der ersten Hälfte 248—250°, während die zweite Hälfte bei 250 bis 260° destillirte; es hinterblieb ein reichlicher schwarzer Rückstand. Also zersetzt sich die Verbindung zum grössesten Theile bei der Destillation.

Phenyldisulfid. Beim Beginne des Siedens zeigte das Thermometer in der Flüssigkeit 320°, aber es stieg viel höher während der Destillation. Während der Destillation der ersten Hälfte blieb im Dampfe das Thermometer constant gegen 307°, dann stieg es auf 317° und gegen das Ende der Operation auf 327°. Es hinterblieb eine kleine Menge einer sehr viel höher siedenden Substanz, wahrscheinlich Schwefel. Dieser, dem des Toluoldisulfids gegenüber viel höhere Siedepunkt ist nach Crafts lediglich darauf zurückzuführen, dass das Toluoldisulfid sich viel leichter zersetzt als das andere Sulfid.

schwefelkalium zu verwandeln. Nachdem Aethyldisulfid mit einem grossen Ueberschuss von weingeistigem Kaliumdisulfid einige Stunden erwärmt war, wurde es durch Wasser fast vollständig wieder abgeschieden. Von Hrn. stud. A. Milch aus Breslau auf unsere Veranlassung angestellte Versuche haben, übereinstimmend mit dieser Beobachtung, den Beweis geliefert, dass es bei der Darstellung von Aethyldisulfid mittelst weingeistigen Kaliumdisulfids aus Bromäthyl gleichgültig ist, ob man äquivalente Mengen der Verbindungen auf einmal mischt, oder langsam zu dem Bromäthyl das Disulfid hinzugefügt, und dass auch die Ausbeute nicht wesentlich verringert wird, wenn man auf 1 Molekül Bromäthyl 2 Moleküle Kaliumdisulfid einwirken lässt. Hr. Milch erhielt bei den betreffenden Versuchen aus je 40 g Bromäthyl resp. 12.5 g, 11.3 g, 10 g Aethyldisulfid, statt 22 g, welche die Theorie erfordert.

II. Verseifung der Ester der Thiosulfonsäuren durch Schwefelkalium[1]).

Während die Ester der Thiosulfonsäuren durch Kali in sulfonsaure Salze und Alkyldisulfid gemäss der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}RSO_2\\R\end{matrix}\right\}S + 2\,Ka_2O = 4\left.\begin{matrix}RSO_2\\Ka\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\right\}S_2$$

gespalten werden, verseift sie Kaliumsulfid leicht zu Mercaptiden und thiosulfonsauren Salzen:

$$\left.\begin{matrix}RSO_2\\R\end{matrix}\right\}S + Ka_2S = \left.\begin{matrix}RSO_2\\Ka\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}R\\Ka\end{matrix}\right\}S$$

Eine alkoholische Lösung einiger Gramme Thiobenzolsulfonsäurephenylesters (sogen. Benzoldisulfoxyd) wurde langsam und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange mit einer Lösung von Kaliumsulfid in Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit (*F*) auf Wasserzusatz sich nicht mehr trübte. Zur Nachweisung der Reactionsproducte wurde nun in einen Theil der Flüssigkeit ein Strom von Kohlensäure geleitet, bis sich eine reichliche Menge Kaliumcarbonat ausgeschieden hatte, dann wurde destillirt. In dem Destilllate befanden sich reichliche Mengen von Phenylsulfhydrat. Der Rest von *F* wurde ohne weiteres mit etwas überschüssigem Bromäthyl am Rückflusskühler erwärmt, dann der Destillation im Wasserdampfstrome unterworfen. Mit den Wasserdämpfen gingen über, ausser etwas Bromäthyl: Aethylsulfid, als Product der Einwirkung von Bromäthyl auf das in kleiner Menge vorhandene Kaliumsulfid, und, als Product der Wechselwirkung von Phenylmercaptid und Bromäthyl, Aethylphenylsulfid. Dieses wurde durch seinen Siedepunkt und die Oxydation zu Aethylphenylsulfon (Schmelzpunkt 42°) identificirt.

[1]) Vergl. Otto und Rössing: Die Producte der Verseifung der Thiosulfonsäureester. Diese Berichte XIX, 1235.

Das nicht mit den Wasserdämpfen übergehende Oel bestand aus dem Producte der Einwirkung des Bromäthyls auf das in *F* enthaltene Thiosulfonsäuresalz, war Thiobenzolsulfonsäureäthyläther. Dem entsprechend liess sich dasselbe durch Kali leicht verseifen, zu Aethyldisulfid und benzolsulfinsaurem Kalium. Das auf diesem Wege erhaltene Salz enthielt, genau übereinstimmend mit der Formel $C_6H_5KaSO_2$, 21.7 pCt. Kalium.

Ebenso leicht wie der Phenyläther der Thiobenzolsulfonsäure und ganz analog diesem liessen sich der *p*-Thiotoluolsulfonsäuretolyläther (Toluoldisulfoxyl) sowie der Aethyläther der Thioäthylsulfonsäure (Aethyldisulfoxyd) durch Kaliumsulfid in alkoholischer Lösung verseifen [1]).

---

654. Robert Otto und Adalbert Rössing: Synthese von Alkyldisulfiden mit verschiedenen Radikalen.

[Aus dem chemischen Laboratium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

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

Gemischte Alkyldisulfide sind unseres Wissens noch nicht bekannt. Man erhält diese Verbindungen, welche das Interesse des Einen von uns gelegentlich seiner Arbeiten über die Synthese der sogen. Alkyldisulfoxyde in Anspruch nahmen, durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge gleicher Moleküle der Mercaptane, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S + Br_2 = 2HBr + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2.$$

Nach unseren Erfahrungen werden aber nur dann, wenn die Mercaptane einander nahe verwandt sind, benachbarte oder nicht sehr

---

[1]) Da sich die Sulfinsäureester ganz glatt auf dem Wege der Oxydation in Sulfonsäureester verwandeln lassen (vergl. diese Berichte XIX, 1224), so schien es angezeigt, zu versuchen, ob dieselben nicht durch Zufuhr von Schwefel in Thiosulfonsäureester überzuführen sein würden. Einschlägige Versuche haben aber nur negative Resultate ergeben. Benzolsulfinsäureäther, wie auch Tolnolsulfinsäureäther, blieben beim Erhitzen mit Schwefel unter gewöhnlichem Druck oder in geschlossenen Röhren für sich oder unter Zusatz von Benzol auf 80° resp. 100° völlig unverändert, — wenn aber die Temperatur bei Gegenwart von Benzol bis auf etwa 140° gesteigert wurde, so erlitten sie eine tief eingehende Zersetzung, wobei undefinirbare, dunkele, harzige Producte entstanden.

entfernte Glieder einer und derselben homologen Reihe darstellen, ihren Molekülen entsprechende Gewichtsmengen gleichzeitig durch das Brom angegriffen, anderenfalls unterliegt mehr von dem einen oder dem anderen der Mercaptane der Einwirkung des Agens und dann resultiren neben dem gemischten Disulfide grössere oder geringere Mengen zweier einfacher Disulfide. Letzteres scheint in erhöhtem Maasse der Fall zu sein, wenn ein Gemisch von Mercaptanen mit Brom behandelt wird, von denen das eine der Reihe der Fettkörper angehört, das andere aber eine aromatische Verbindung ist.

Phenylparatolyldisulfid, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S_2$.

Gleichen Molekülen entsprechende Gewichtsmengen von Phenylsulfhydrat und *p*-Tolylsulfhydrat wurden etwa in dem 10fachen Volumen Aether gelöst und langsam, unter Abkühlung und Umschütteln, mit der 2 Atomen entsprechenden Menge Brom versetzt, welches sofort unter Wärmeentwicklung in Reaction trat. Dann wurde die Flüssigkeit zur Entfernung des Bromwasserstoffs und etwa noch unzersetzt vorhandenen Mercaptans mit einem Ueberschuss von wässriger Kalilauge tüchtig durchgeschüttelt, von der wässerigen alkalischen Lösung getrennt, vom Aether durch Destillation befreit, in dünner Schicht in den Exsiccator über Schwefelsäure gestellt und nach einiger Zeit analysirt.

0.2743 g gaben 0.6745 g Kohlensäure und 0.1340 g Wasser.

	Berechnet nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S_2$	Gefunden
C	67.3	67.1 pCt.
H	5.2	5.4 »
S	27.5	— »

Das Phenyltolyldisulfid stellt ein dickliches, schwach gelb gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel dar, welches sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol und auch mit Aether mischen lässt, einen eigenthümlichen, nicht gerade prägnanten und unangenehmen, aber entschieden an flüchtige Schwefelverbindungen (*p*-Toluolsulfhydrat) erinnernden Geruch besitzt, schwerer als Wasser ist, mit den Wasserdämpfen sich nicht oder höchstens ausserordentlich langsam verflüchtigen lässt und selbst in einer Kältemischung aus Glaubersalz und Salzsäure nicht zum Erstarren gebracht werden konnte [1]). Beim Erhitzen mit Zinkstaub unter Zusatz von Alkohol wurde die Verbindung leicht in die ihr entsprechenden Zinkmercaptide gespalten.

---

[1]) Phenyldisulfid und Paratolyldisulfid sind beides starre Verbindungen.

Aethylamyldisulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$.

Wie die vorige Verbindung dargestellt. Das Brom musste sehr langsam und unter starker Abkühlung zu der ätherischen Lösung der betreffenden Mercaptane gefügt werden, da es ausserordentlich heftig reagirte. Das aus dem Aether nach dem Verjagen desselben bleibende Rohproduct wurde der fractionirten Destillation mittelst Wasserdämpfen unterworfen. Das Gewicht der ersten Fraction betrug 5.0 g, das der zweiten 12.5 g, das der dritten 20.0 g und das der letzten 3.0 g. In der Retorte blieb nur eine ganz unwesentliche Menge einer dunklen theerartigen Masse.

Fraction II. 0.3115 g gaben 0.580 g Kohlensäure und 0.271 g Wasser = 50.8 pCt. Kohlenstoff und 9.7 pCt. Wasserstoff.

Fraction III. 0.3145 g gaben 0.609 g Kohlensäure und 0.2845 g Wasser = 52.8 pCt. Kohlenstoff und 10.1 pCt. Wasserstoff.

Da Aethylamyldisulfid 51.2 pCt. Kohlenstoff und 9.8 pCt. Wasserstoff, Aethyldisulfid aber 34.4 pCt. resp. 8.2 pCt. und Amyldisulfid 58.3 pCt. resp. 10.3 pCt. jener Elemente enthält, so darf man bei sonstiger Lage der Sache wohl annehmen, dass die, in dem einen Falle ganz unerheblichen Abweichungen von der elementaren Zusammensetzung der analysirten Fractionen von der theoretischen des Aethylamyldisulfids durch einen Gehalt an Aethyldisulfid resp. Amyldisulfid bedingt wurden. [1])

Das auf angegebene Weise erhaltene Aethylamyldisulfid war eine farblose, dünnflüssige, höchst penetrant und widerwärtig, entfernt nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, darin un-

---

[1]) Aethyldisulfid siedet bei 151°. Das Amyldisulfid wurde zuerst von O. Henry durch Destillation von amylschwefelsaurem Kalium mit Kaliumdisulfid erhalten. Bei der Destillation des Rohproductes erhielt derselbe einen zwischen 210 und 240° siedenden Antheil und einen, der zwischen 240 und 260° überging. Dieser hatte die Zusammensetzung des Amyldisulfids (Journ. f. pract. Chemie XLVII, 160). Nach unseren Beobachtungen zersetzt sich das (NB.! aus reinem Amylsulfhydrat mittelst Brom erhaltene) Product ganz erheblich unter Abspaltung von Schwefel oder schwefelreicheren Sulfiden bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck. Bei der ersten Destillation des Rohproductes ging die grösseste Menge als gelbliche, höchst widerwärtig riechende Flüssigkeit zwischen 245 und 250° über; bei nochmaliger Destillation dieses Antheils das Meiste zwischen 245—248° unter Hinterlassung eines dunklen theerartigen Rückstandes. Wie das Amyldisulfid, so liess sich auch das Aethylamyldisulfid nicht unzersetzt destilliren. Bei einem Versuche der Destillation des Rohproductes der Einwirkung von Brom auf ein Gemenge von Aethyl- und Amylmercaptan wurde zwischen 140—152° etwas Aethyldisulfid erhalten; dann ging der Rest, ohne dass das Thermometer stationär wurde, bis etwa 260° über, unter Hinterlassung eines theerartigen Rückstandes.

löslich, in jedem Verhältniss, löslich in Aether und auch in Alkohol, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Aethylphenyldisulfid, $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$.

Aus molecularen Gewichtsmengen Aethylsulfhydrat und Phenylsulfhydrat mittelst Brom, wie die vorige Verbindung dargestellt. Das nach dem Abdestilliren bleibende ölige Product wurde mit eingesenktem Thermometer destillirt. Eine kleine Menge ging dabei bis 150° über (I). Sie bestand im Wesentlichen aus Aethyldisulfid (Siedepunkt 151°). Der Rest destillirte, ohne dass das Thermometer stationär wurde, bis 250° fast vollständig über (II); es blieb in der Retorte ein dunkler, anscheinend freien Schwefel enthaltender Rückstand (III), dem sich durch Alkohol bei 60° schmelzendes Phenyldisulfid entziehen liess.

Die Analyse des zwischen 150—250° Uebergegangenen ergab 57.9 pCt. Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff. Aethylphenyldisulfid verlangt 56.5 pCt Kohlenstoff und 5.9 pCt. Wasserstoff. Die Abweichungen von der theoretischen Zusammensetzung erklären sich dadurch, dass die Verbindung bei der Destillation theilweise unter Schwefelabspaltung zerlegt wird und dass sich ihr von dem Phenyldisulfid[1]) beimengt, welches, wie auch etwas Aethyldisulfid, bei der Reaction in Folge davon entsteht, dass das Brom nicht moleculare Mengen der Sulfhydrate gleichzeitig angreift. Wenn man das zwischen 150 und 250° übergegangene Product in flacher Schicht längere Zeit einer Temperatur von 90—100° aussetzte, so verflüchtigte sich das Aethylphenyldisulfid und es hinterblieb eine geringe Menge eines Oeles, welches in der Kälte erstarrte und aus bei 60° schmelzendem Phenyldisulfid bestand.

Bei einem zweiten Versuche wurde das aus dem Aether erhaltene Reactionsproduct mit Wasserdämpfen destillirt; nachdem dabei das Aethyldisulfid schnell übergegangen war, destillirte sehr langsam ein Product über, welches bei der Analyse, wie das bei dem ersten Versuche erhaltene Product II, nur annähernd zu der Formel des Aethylphenyldisulfids stimmende Zahlen lieferte. Es enthielt 57.5 pCt. Kohlenstoff und 6.2 pCt. Wasserstoff und hinterliess beim längeren Stehen in offenem Gefäss in flacher Schicht bei 100° etwas Phenyldisulfid. Was mit den Wasserdämpfen sich nicht verflüchtigen liess, bestand im Wesentlichen aus Phenyldisulfid.

Ein zweiter Weg zu den gemischten Alkyldisulfiden bot sich in dem von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Schiller[2]) gefundenen

---

[1]) $(C_6H_5)_2S_2$ verlangt 66.1 pCt. Kohlenstoff und 4.6 pCt. Wasserstoff.

[2]) Diese Berichte IX, 1588.

Verhalten der Sulfinsäuren und Mercaptane gegeneinander dar, welche sich leicht gemäss der Gleichung:

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

unter Bildung von Wasser zu Disulfiden umsetzen. Es durfte angenommen werden, dass bei Wechselwirkung von Sulfinsäuren und Mercaptanen mit ungleichen Radicalen — R —, neben einfachen Disulfiden auch gemischte Disulfide entstehen würden. So konnten sich z. B. Benzolsulfinsäure und Aethylsulfhydrat nach Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5SO_2\\H\end{matrix}\right\} + 3\,C_2H_5\Big\}S = \left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + \left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2 + 2\Big]H_2O$$

zu gleichen Molekülen Aethylphenyldisulfid und Aethyldisulfid umsetzen. Die von uns in dieser Richtung angestellten Versuche haben die Richtigkeit unserer Voraussetzung ergeben. Da die Trennung der beiden Disulfide unter Umständen leicht zu bewerkstelligen ist, so dürfte mit dieser Reaction auch ein practischer Weg zur Darstellung von manchen gemischten Disulfiden gegeben sein.

Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf Benzolsulfinsäure.

10 g Benzolsulfinsäure (1 Molekül) wurden mit 15 g Aethylmercaptan (etwas mehr als 1 Molekül) einige Stunden in Alkohol im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, die alkoholische Flüssigkeit, welche sehr schwach sauer reagirte, aber keine freie Sulfinsäure mehr enthielt[1]), mit Wasser versetzt, dem etwas Aetznatron zugefügt war, tüchtig durchgeschüttelt, das in Wasser unlösliche Oel aus der alkalischen Flüssigkeit durch Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels, wobei die kleinen Mengen unzersetzt gebliebenen Mercaptans sich mit Aether verflüchtigten, der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Dabei gingen leicht etwa 8 g eines gelblichen Oeles über, welches sich als ein Gemenge von Aethyldisulfid (Siedepunkt 150—151°) mit sehr geringen Mengen Aethylphenyldisulfid erwies. Das mit den Wasserdämpfen nicht übergangene und damit überhaupt kaum destillirbare gelbe Oel, beiläufig 11 g, wurde aus der wässerigen Flüssigkeit mit Aether aufgenommen, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels u. s. w. analysirt. Es erwies sich als reines Aethylphenyldisulfid.

0.4937 g gaben 1.0182 g Kohlensäure und 0.2664 g Wasser.

	Berechnet für $\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$	Gefunden
S	56.5	56.3 pCt.
H	5.9	6.0 »
S	37.6	— »

[1]) Sie wirkte nur röthend, nicht hinterher bleichend auf Lakmuspapier; auch Sulfonsäure war nicht in nachweisbarer Menge in ihr vorhanden (s. u.)

Das gemischte Disulfid war eine mercaptanähnlich, in ganz verdünntem Zustande mehr aromatisch, nicht gerade unangenehm riechende, nicht dickflüssige Flüssigkeit, gelblich gefärbt, das Licht stark brechend, schwerer als Wasser, darin unlöslich, in jedem Verhältnisse löslich in Aether und auch in Alkohol.

Wenn die Reaction nach obiger Gleichung vor sich gegangen wäre, so hätten aus 10 g Sulfinsäure 8.5 g Mercaptan und 12 g Aethylphenyldisulfid resultiren müssen; erhalten wurden 8 g resp. 11 g.

Einwirkung von Phenylsulfhydrat auf *p*-Toluolsulfinsäure.

Ein Gemenge gleicher Moleküle *p*-Toluolsulfinsäure und Thiophenol — von diesem ein kleiner Ueberschuss — wurde in Alkohol am Rückflusskühler unter gewöhnlichem Drucke im Wasserbade erwärmt. Nach einigen Stunden hatte sich die Reaction vollzogen, unter Theilung der Flüssigkeit in 2 Schichten und Verschwinden der Sulfinsäure.

Es resultirte, auf dem oben angegebenen Wege, aus der ätherischen Ausschüttelung ein gelbes Oel, welches beim Stehen theilweise erstarrte, in Folge der Ausscheidung von Phenyldisulfid. Das von diesem abgehende und selbst bei sehr niederer Temperatur nicht starr werdende Oel erwies sich als Phenyltolyldisulfid, nach seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf Benzoldisulfoxyd.

Die zuletzt beschriebenen Versuche liessen es angezeigt erscheinen, auch das Verhalten der Mercaptane gegen die Ester der Thiosulfonsäure experimentell festzustellen, namentlich um die Frage zu entscheiden, ob, im Falle beide Verbindungen ungleiche Alkyle enthalten, die Reaction im Sinne der Gleichung (I):

$$\left.\begin{matrix}RSO_2\\R\end{matrix}\right\}S + 4\left.\begin{matrix}R_1\\H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right\}S_2 + 2\left.\begin{matrix}R_1\\R_1\end{matrix}\right\}S_2 + 2H_2O,$$

oder nach Gleichung (II):

$$\left.\begin{matrix}RSO_2\\R\end{matrix}\right\}S + 4\left.\begin{matrix}R_1\\H\end{matrix}\right\}S = 2\left.\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\right\}S_2 + \left.\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\right\}S_2,$$

oder nach beiden Gleichungen vor sich geht. Zu dem Zwecke liessen wir in Alkohol und in geschlossener Röhre 4.2 g Phenyldisulfoxyd (1 Mol.) und 3.7 g Aethylmercaptan (4 Mol.) einige Stunden bei 110—120° auf einander einwirken, worauf wir den noch ganz schwach nach Mercaptan riechenden Rohrinhalt der Destillation mit Wasserdämpfen unterwarfen. Zunächst resultirte ein hellgelbliches Oel, welches sich bei seiner fractionirten Destillation als im Wesentlichen aus bei etwa 150° siedendem Aethyldisulfid bestehend erwies.

Ausser dieser Verbindung — deren Gewicht etwa 2.5 g betrug — enthielt das Product nur noch eine sehr geringe Menge Aethylphenyl-

disulfid. Die Hauptmenge dieser Verbindung[1]), etwa 2 g, ergab sich bei weiterer Destillation des Productes mit den Wasserdämpfen. Schliesslich blieb etwa 1 g eines Oeles in der Retorte, welches in der Kälte erstarrte und aus bei 60—61° schmelzendem Phenyldisulfid bestand. Nach diesen Ergebnissen geht die Reaction, auffallender Weise, nicht nur denkbar einfach, gemäss der Gleichung I vor sich, sondern auch entsprechend der Gleichung II, so dass neben 2 einfachen Disulfiden — Phenyl- und Aethyldisulfid — auch ein gemischtes Disulfid: Aethylphenyldisulfid resultirte.

Wäre die Reaction allein nach Gleichung I verlaufen, so hätten aus 4.2 g Disulfoxyd 3.7 g Phenyldisulfid und 4.1 g Aethyldisulfid entstehen müssen; hätte sie sich aber ausschliesslich nach Gleichung II vollzogen, so hätten 1.82 g Aethyldisulfid und 5.7 g Aethylphenyldisulfid gebildet werden müssen.

Da sich die Sulfinsäuren beim Erhitzen für sich in Wasser, namentlich unter Druck, bekanntlich in Sulfonsäuren und Disulfoxyde spalten, so könnte man annehmen, dass bei Einwirkung der Mercaptane unter den oben angegebenen Bedingungen auf jene Säuren ein Theil derselben in diesem Sinne zerfiele, wonach ausser der eigentlichen Reaction eine andere zwischen den Disulfoxyden und den Mercaptanen sich vollziehen müsste. Gegen diese Annahme spricht aber die Thatsache, dass weder bei der Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf Benzolsulfinsäure, noch bei der Einwirkung von Phenylsulfhydrat auf Toluolsulfinsäure Sulfonsäure nachgewiesen werden konnte, wie auch, dass bei jenem Versuche nur Aethyldisulfid und Aethylphenyldisulfid entstanden, aber keine Spur von Phenyldisulfid. Letztere Verbindung hätte aber neben Benzolsulfonsäure entstehen müssen, im Falle ein Theil der Sulfinsäure für sich zu Disulfoxyd zersetzt worden wäre.

---

655. Robert Otto: Nichtexistenz der Phenylsulfinessigsäure von Claësson.

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 13. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Phenylsulfonessigsäure spaltet sich bekanntlich schon beim Erhitzen mit überschüssigem, ätzendem Alkali in wässriger Lösung leicht in Kohlendioxyd und Methylphenylsulfon[2]). Diese Reaction

---

[1]) Sie wurde u. A. an ihrem Verhalten gegen Zinkstaub erkannt, wodurch sie in Zinkphenylmercaptid und Zinkäthylmercaptid gespalten wurde.

[2]) R. Otto: Ueber Bildung von Sulfonen aus alkylsulfonirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$; diese Berichte XVIII, 154.

legte die Frage nach dem Verhalten der von der Phenylsulfonessigsäure sich durch ein Minus eines Atomes Sauerstoff unterscheidenden und von Claësson als Phenylsulfinessigsäure beschriebenen Säure unter gleichen oder ähnlichen Bedingungen nahe. Um diese Frage experimentell zu erledigen, habe ich Herrn H. Engelhardt veranlasst, nach dem Vorgange von Claësson die Phenylsulfinessigsäure darzustellen. Dabei hat sich gezeigt, dass die Säure als Product der Oxydation der Phenylthioglykolsäure nicht entsteht, und dass die unter diesem Namen von jenem Forscher beschriebene, bei 74° schmelzende Säure ein Gemenge unzersetzter Phenylthioglykolsäure und Phenylsulfonessigsäure gewesen ist. Der Beweis hierfür ergiebt sich aus dem Nachstehenden.

Zu einer Lösung des Natriumsalzes der Phenylthioglykolsäure, welche aus 17.5 g (3 Mol.) chemisch reiner Säure[1]) erhalten war, in ungefähr 250 ccm Wasser, wurden nach und nach in kleinen Antheilen 11 g (2 Mol.) in 300 ccm Wasser gelösten Kaliumpermanganats[2]) hinzugefügt. Es fand sofort und ohne wahrnehmbare Temperaturerhöhung Reduction des Permanganats statt. Nach Beseitigung des Manganhyperoxyds wurde die Flüssigkeit mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der so erhaltenen Lösung resultirte eine Krystallmasse, deren Schmelzpunkt bei 60—90° lag, die also offenbar kein einheitlicher Körper war. Um das Product womöglich in seine Bestandtheile zu trennen, wurde es wieder in Natriumsalz verwandelt und dieses der fractionirten Krystallisation unterworfen. Dabei zeigte sich, dass die nach der Abscheidung zweier Krystallisationen (I und II) bleibende Mutterlauge ein Salz enthielt, welches bei dem Versuche, es behufs seiner Analyse zu trocknen, sich schon wenig über 100° in Natriumcarbonat und einen in kaltem Wasser so gut wie unlöslichen Körper zerlegte, welcher nach seinem Schmelzpunkte (88—89°) und sonstigen Eigenschaften nur Methylphenylsulfon sein konnte.

Die hieraus sich ergebende Vermuthung, dass das am leichtesten lösliche Salz im Wesentlichen phenylsulfonessigsaures Natrium sei, fand nun ihre volle Bestätigung dadurch, dass sich dasselbe durch längeres Erwärmen mit concentrirter Kalilauge im Wasserbade leicht und fast völlig in Carbonat und jenes Sulfon zerlegen liess.

0.2659 g des so erhaltenen Sulfons gaben bei der Elementaranalyse 0.5027 g Kohlensäure und 0.1766 g Wasser, entsprechend 53.5 pCt. Kohlenstoff und

---

[1]) Nach der Methode von Claësson (Bulletin de la société chimique de Paris, XXIII, 411) dargestellt. Schmelzpunkt, übereinstimmend mit der Angabe von Gabriel (diese Berichte XIV, 833), 61—62°.

[2]) Claësson giebt nur an, dass er die Thiosäure durch Anwendung einer »quantité suffisante« von Permanganat zu Sulfinsäure oxydirt habe.

5.3 pCt. Wasserstoff; $C_6H_5SO_2CH_3$ verlangt 53.9 pCt. Kohlenstoff und 5.1 pCt. Wasser.

Nachdem das Sulfon auf dem Wege der Filtration und schliesslich durch wiederholtes Ausschütteln der wässrigen Salzlösung mit Aether vollständig entfernt war, entzog der mit Salzsäure übersättigten Lösung Aether eine kleine Menge einer Verbindung, welche, nach einmaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Weingeist, bei 62° schmelzende Täfelchen bildete, die hiernach, wie nach ihren sonstigen Eigenschaften nur als Phenylthioglykolsäure angesprochen werden konnten.

Die beiden ersten oben erwähnten Krystallisationen (I und II) bestanden im Wesentlichen aus dem schwerer löslichen phenylthioglykolsauren Natrium. Sie enthielten nach dem Trocknen bei 120°, wobei nur geringe Mengen von Methylphenylsulfon abgespalten wurden, statt der 12.1 pCt. Natrium des phenylthioglykolsauren Salzes, 11.8 resp. 11.6 pCt. Natrium.

Nach völliger Umwandlung des in dem Salze I und II enthaltenen phenylsulfonsauren Salzes in Carbonat und Sulfon, durch Erhitzen mit Natronlauge und Entfernung des Sulfons, wie oben angegeben wurde, entzog Aether der mit Salzsäure übersättigten Salzlösung nur Phenylthioglykolsäure.

0.243 g des aus dieser dargestellten, lufttrockenen und bei 150° ohne Wasserverlust getrockneten Kaliumsalzes gaben 0.1013 g Kaliumsulfat, entsprechend 18.7 pCt. Kalium.

Die Formel $\begin{cases} C_6H_5SC_6H_5 \\ COOKa \end{cases}$ verlangt 18.9 pCt. Kalium.

Nach diesen Ergebnissen konnte das Product der Einwirkung von 3 Molekülen Phenylthioglykolsäure auf 2 Moleküle Kaliumpermanganat Phenylsulfinacetsäure nicht enthalten haben, sondern nur ein Gemenge von unzersetzter Thiosäure mit Phenylsulfonacetsäure, dem Producte einer weiter gehenden Oxydation, gewesen sein.

Zu demselben Resultate führte ein im Wesentlichen unter denselben Bedingungen, wie der erste, angestellter zweiter Versuch. Bei diesem wurde die nach der Einwirkung des Kaliumpermanganats auf die Lösung des Kaliumsalzes der Thiosäure und nach der Beseitigung des Mangansuperoxyds resultirende alkalische Flüssigkeit, nach Zusatz von etwas Kalilauge zur Trockne gedunstet und dann längere Zeit im Wasserbade erhitzt; der Masse entzog nun kaltes Wasser, ausser kohlensaurem Kalium (und Aetzkali), phenylthioglykolsaures Kalium [1]); das, was in Wasser von der Salzmasse sich nicht löste, war Methylphenylsulfon.

---

[1]) Wie schon Claëson angiebt, lässt sich das Kaliumsalz der Phenylthioglykolsäure sogar ohne Zersetzung mit Kali schmelzen.

Da ein Gemenge von molekularen Mengen Thiophenylglykolsäure und Phenylsulfonacetsäure die Zusammensetzung einer Säure $\left\{\begin{matrix}CH_2SOC_6H_5\\COOH\end{matrix}\right.$ hat, so begreift es sich, weshalb Claëssson bei der Analyse seines Oxydationsproductes der Thiosäure annähernd zu jener Formel stimmende Zahlen erhalten konnte[1]).

---

656. W. Kues und C. Paal: Synthese des α-Phenylthiophens.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Lävulinsäure geht, wie wir kürzlich nachwiesen[2]), bei der Einwirkung von Schwefelphosphor in Thiotenol (Methylthiënol) und Thiotolen über. Aehnlich verhalten sich β-Benzoylpropionsäure und β-Benzoylisobernsteinsäure. Während aber die Lävulinsäure, je nachdem man sie mit Phosphorpentasulfid oder Trisulfid erhitzt, Thiotenol resp. Thiotolen in beträchtlicher Menge liefert, gelang es uns nicht, aus Benzoylpropionsäure oder Benzoylisobernsteinsäure das dem Thiotenol analoge Phenylthiënol in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge zu gewinnen. Gleichgültig, ob man Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid anwendet, erhielten wir immer neben einer verschwindend kleinen Quantität eines Körpers, der wahrscheinlich Phenylthiënol ist, als Hauptproduct α-Phenylthiophen.

Wie früher gezeigt wurde (loc. cit.), geht das Thiotenol bei Behandlung mit Phosphortrisulfid leicht in Thiotolen über. Es scheint, dass das Phenylthiënol, welches bei der Einwirkung der Sulfide des Phosphors auf die oben erwähnten Ketonsäuren intermediär zweifellos entsteht, noch leichter durch Schwefelphosphor resp. Schwefelwasserstoff reducirbar ist.

---

[1]) Er fand 51.16 pCt. Kohlenstoff und 5.04 pCt. Wasserstoff bei einer Analyse, bei einer zweiten resp. 51.3 pCt. und 4.99 pCt. Die obige Formel verlangt 52.18 pCt. resp. 4.34 pCt. Ausser dem Schmelzpunkt hat Claëssson nur noch von der Säure angegeben, dass ihr Kupfersalz ein grüner Niederschlag sei. Phenylsulfessigsäure wie Phenylsulfonessigsäure geben beide unter geeigneten Verhältnissen mit Kupfersalzen Fällungen.

[2]) Diese Berichte XIX, 551, 555.

Die Bildung des Phenylthiophens aus Benzoylpropionsäure und dem aus Phosphorpentasulfid entstehenden Schwefelwasserstoff vollzieht sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . COOH + 2H_2S = C_6H_5 . C\begin{matrix}=CH . CH=\\ \diagdown\ \diagup\\ \quad S\quad \end{matrix}CH + 3H_2O + S.$$

Bei Anwendung von β-Benzoylisobernsteinsäure bemerkt man vor Eintritt der eigentlichen Reaction die Entwicklung von Kohlensäure, indem sich jene in Benzoylpropionsäure umwandelt. Obwohl es demnach gleichgültig sein sollte, welche der beiden Säuren zur Verwendung kommt, stellte sich doch die Ausbeute an Phenylthiophen bei Benutzung der Benzoylpropionsäure etwas günstiger.

α-Phenylthiophen.

Eine Mischung von 3 Theilen Benzoylpropionsäure (oder Benzoylisobernsteinsäure) mit 2 Theilen Phosphorpentasulfid wird in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhitzt. Unter heftigem Aufschäumen des Retorteninhalts geht das Phenylthiophen als gelbes Oel über, das zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es im Wasserdampfstrom destillirt, wobei es gewöhnlich schon im Kühler krystallisirt. Die Thiophenverbindung enthält noch in unbedeutender Menge einen in freiem Alkali löslichen Körper, von dem sie durch Behandlung mit wenig warmer Natronlauge getrennt wird. Auf Zusatz von Mineralsäuren zur alkalischen Lösung tritt Trübung ein und nach einigem Stehen scheidet sich eine Substanz in kleinen Blättchen aus, welche Schwefel enthält, die Indopheninreaction zeigt und in freiem Alkali löslich ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieselbe das Phenylthiënol

$$C_6H_5 . C\begin{matrix}=CH . CH=\\ \diagdown\ \diagup\\ \quad S\quad \end{matrix}C . OH.$$

Ein weitere Untersuchung dieses nur in minimaler Quantität entstehenden Körpers war unmöglich. Die relativ beste Ausbeute an demselben erhält man, wenn man nur mit geringen Mengen Benzoylpropionsäure und Schwefelphosphor auf einmal operirt. Bei Anwendung grösserer Quantitäten tritt die Bildung der erwähnten Substanz fast ganz zurück.

Nach der Behandlung mit Natronlauge wird das Phenylthiophen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Bei langsamer Verdunstung scheidet es sich aus diesem Lösungsmittel in kleinen Tafeln aus.

Die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig, wir erhielten nur 7—10pCt. der theoretischen Menge.

Das Phenylthiophen ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt den charakteristischen Geruch des Diphenyls. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliesslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol, fällt die Verbindung aus diesen Lösungsmitteln gewöhnlich ölig aus und krystallisirt erst nach einiger Zeit. Sie löst sich ferner leicht in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und wird daraus durch Wasser unverändert ausgeschieden. Die Indopheninreaction zeigt das Phenylthiophen mit prachtvoller, zuerst blauvioletter, dann dunkelblauer Farbe schon in der Kälte.

Bei Anwendung der Laubenheimer'schen Reaction trat keine besonders charakteristische Färbung ein. Es schmilzt bei 40—41°.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8S$
S	19.95	20.00 pCt.

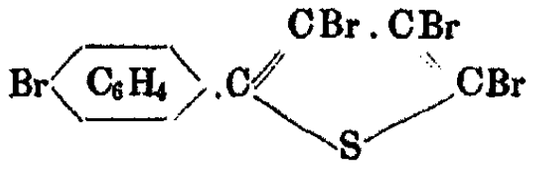
p-Bromphenyltribromthiophen.

Trägt man Phenylthiophen in überschüssiges, gut gekühltes Brom in kleinen Portionen ein, so löst es sich darin unter Zischen und Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Verdunsten des Bromüberschusses hinterbleibt die Bromverbindung als weisse, krystallinische Masse, die man zweckmässig aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so weisse, verfilzte Nadeln, die bei 145—146° schmelzen und auch nach mehrfachem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern.

Der Körper ist schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_4Br_4S$
Br	67.17	67.23 pCt.

Die Bromverbindung zeigt grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 180° trat keine merkbare Zersetzung ein. Nur bei längerem Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird sie zu *p*-Brombenzoësäure oxydirt. Die Substanz ist demnach *p*-Bromphenyltribromthiophen



Es wurde versucht, durch Einwirkung berechneter Mengen Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Phenylthiophen zum Phenyltribromthiophen zu gelangen. Der Versuch verlief aber in etwas anderer Weise. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb ein Oel zurück, das erst nach längerer Zeit zum grössten Theil fest

wurde. Der von anhängendem Oel befreite feste Körper schied sich aus seiner Eisessiglösung bei langsamer Verdunstung in weissen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Kügelchen vom Schmelzpunkt 55—56° aus. Aus der Mutterlauge wurde eine ähnliche, niedriger schmelzende Substanz (bei 33—36°) isolirt, die wir aber nicht weiter untersuchten.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6Br_2S$
Br	49.37	50.32 pCt.

Der Brombestimmung zufolge ist die Verbindung ein nicht ganz reines, zweifach gebromtes Phenylthiophen.

---

657. W. Kues & C. Paal: Ueber zwei neue Diketonsäuren.

[Mittheilung aus d. chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 13. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer Mittheilung über die zuerst von C. A. Bischoff dargestellte β-Benzoylisobernsteinsäure erwähnten wir[1]) kurz eines krystallinischen Nebenproductes, das bei der Verseifung der durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester entstandenen Verbindung ungelöst zurückbleibt. Dieses Nebenproduct besteht zum grössten Theil aus einem Diketonsäureester, welchem, wie die Untersuchung desselben ergab, folgende Constitution zukommt:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO\,CH_2 \\ C_6H_5CO\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix}.$$

Wir bezeichnen denselben als Diphenacylmalonsäureester[2]). Der Entstehungsvorgang dieses Körpers muss in der Weise gedeutet werden, dass bei der Einwirkung des Bromacetophenons auf dem Mononatriummalonsäureester eine theilweise Umsetzung in freien Malonsäureester und Dinatriummalonsäureester eintritt, mit welch' letzterem 2 Moleküle Bromacetophenon reagiren: $2\,CHNa(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,C_6H_5CO\,CH_2Br$

$$= \begin{matrix} C_6H_5CO\,CH_2 \\ C_6H_5CO\,CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5 \end{matrix} + CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,NaBr.$$

Dieselbe Beobachtung einer Umlagerung machten schon früher Bischoff und Rach[3]), als sie *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriummalonsäureester einwirken liessen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3323.

[2]) W. Staedel giebt der Gruppe »$C_6H_5CO\,CH_2$« den Namen »Phenacyl«. Diese Berichte XVI, 25.

[3]) Diese Berichte XVII, 2788.

Durch Verseifung erhielten wir aus dem Diphenacylmalonsäureester die freie Säure $(C_6H_5CO\,CH_2)_2\,C\,(CO_2H)_2$ und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung die Diphenacylessigsäure $(C_6H_5CO\,CH_2)_2\,CH\,.\,CO_2H$.

In diesen Säuren sind die beiden Carbonyle durch eine Kette von drei Kohlenstoffatomen mit einander verbunden.

Aehnliche Diketonsäuren resp. deren Ester, von der allgemeinen Formel:

$$R_I\,.\,CO\,.\,\underset{\displaystyle CO_2R_{II}}{CH}\,.\,\underset{\displaystyle R_{III}}{CH}\,.\,\underset{\displaystyle CO_2R_{II}}{CH}\,.\,CO\,.\,R_I$$

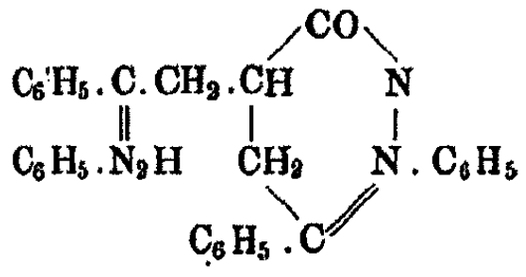
($R_I\,R_{II}$ u. R_{III} = Kohlenwasserstoffreste)

sind in neuester Zeit mehrfach bekannt geworden. So erhielten E. Buchner u. Th. Curtius[1]) durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Diazoessigäther den »Benzaldibenzoylessigäther«, A. Hantzsch[2]) aus Benzaldehyd und Acetessigester den »Benzylidendiacetessigester« und F. Engelmann[3]) aus Acetaldehyd und Benzoylessigäther den »Aethylidendibenzoylessigäther«.

Der Diphenacylmalonsäureester, dessen Ketonnatur sich nur wenig bemerkbar macht, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Die Diphenacylessigsäure hingegen liefert mit letzterem Reagens glatt eine Verbindung, die durch Eintritt zweier Moleküle Phenylhydrazin unter Abspaltung dreier Moleküle Wasser entstanden ist:

$$(C_6H_5CO\,CH_2)_2\,CH\,CO_2H + 2\,C_6H_5N_2H_3 = C_{30}H_{26}N_4O + 3\,H_2O.$$

Von W. Roser[4]) und E. Fischer[5]) sind solche anhydridartige Verbindungen des Phenylhydrazins mit Ketonsäuren mehrfach beobachtet worden. Nach der Annahme der genannten Forscher liegt diesen Verbindungen ein sechsgliedriger Ring, aus vier Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen bestehend, zu Grunde. Unserer Substanz käme demnach mit Wahrscheinlichkeit folgende Structurformel zu:



---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2371.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2579.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 231, 67.
[4]) Diese Berichte XVIII, 802.
[5]) Diese Berichte XIX, 1568 und Ann. Chem. Pharm. 236, 147.

Diphenacylmalonsäureäthylester.

Behandelt man das Einwirkungsproduct von Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester mit verdünnter, wässeriger Kalilösung, so geht der β-Benzoylisobernsteinsäureester unter Verseifung in Lösung, während eine öldurchtränkte, krystallinische Substanz zurückbleibt. Dieselbe wird zur Entfernung des beigemengten öligen Körpers mit Alkohol behandelt und der ungelöste Rückstand in heissem Benzol gelöst. Auf Zusatz von Ligroïn scheidet sich zuerst ein in geringer Menge vorhandener, violetter Farbstoff aus, der durch rasche Filtration beseitigt wird. Das Filtrat setzt nach einigem Stehen grosse Krystalle des Diketonsäureäthers ab. Wenn dieser fast vollständig auskrystallisirt ist, zeigen sich in der Flüssigkeit feine, weisse Nadeln eines nicht näher untersuchten bromhaltigen Körpers.

In diesem Zeitpunkte giesst man die Flüssigkeit von den Krystallen ab, die nochmals aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt werden.

Der neue Ester bildet grosse, wasserhelle, glasglänzende Prismen mit aufgesetzter Pyramide. Er ist leicht löslich in Wasser, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Ligroïn. Aus Alkohol oder Essigsäure schiesst er in langen, flachen, weissen Nadeln an. Die Substanz destillirt in kleinen Mengen fast unzersetzt und schmilzt bei 118—119°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{24}O_6$
C	69.93	69.69 pCt.
H	6.19	6.06 »

Beim kurzen Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Esters mit Phenylhydrazin tritt keine Einwirkung ein. Bei längerem Kochen bilden sich harzige Producte. Erhitzt man die Componenten ohne Zusatz eines Lösungsmittels, so reagiren dieselben unter Wasserabspaltung energisch auf einander. Das Reactionsproduct konnte aber nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Auch Hydroxylamin ist ohne Einwirkung auf den Diphenacylmalonsäureester. Wässerige Alkalien verändern denselben ebenfalls nicht. Er verhält sich in dieser Hinsicht wie der Benzaldibenzoylessigester von Buchner und Curtius (loc. cit.).

Diphenacylmalonsäure.

Dieselbe entsteht aus ihrem Ester durch Verseifung mit alkoholischem Kali. Giebt man zu einer heissen, concentrirten, alkoholischen Kalilösung eine ebenfalls heisse, alkoholische Lösung des Esters, so erstarrt die Mischung sofort, indem sich das Kalisalz in Nadeln ausscheidet. Dasselbe wird zur Entfernung eines gelben Farbstoffs mit Alkohol-Aether gewaschen. Die wässerige Lösung des Salzes wird angesäuert und die Säure mit Aether extrahirt. Aus der ätherischen

Lösung scheidet sich die Säure gewöhnlich zuerst ölig ab, erstarrt aber bald zu einer krystallinischen Masse. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroïn.

Man erhält die neue Verbindung am besten krystallisirt aus ihrer concentrirten Lösung in Eisessig bei langsamer Verdunstung in der Kälte in fast farblosen, grossen Prismen.

Die Diphenacylmalonsäure schmilzt bei 134° unter Kohlensäureabspaltung.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{16}O_6$
C	66.85	67.06 pCt.
H	5.01	4.70 »

Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin. Die betreffende Verbindung wurde nicht näher untersucht.

Das Kalisalz scheidet sich, wie schon erwähnt, bei der Verseifung des Esters in weissen Nadeln aus. Es ist leicht löslich in Wasser. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch überschüssige Kalilauge, oder durch Alkohol-Aether in glänzenden, weissen Blättchen gefällt.

Das Silbersalz aus dem Kalisalz durch Umsetzung mit Silbernitrat in wässeriger Lösung erhalten, stellt einen weissen, in heissem Wasser fast unlöslichen Niederschlag dar, der sich bei längerem Kochen schwärzt.

Diphenacylessigsäure.

Diphenacylmalonsäure wird in einem Kölbchen über freier Flamme so lange vorsichtig geschmolzen, als noch Kohlensäure entweicht. Die beim Erkalten glasartig erstarrende Masse wird in siedendem Benzol gelöst und mit wenig heissem Ligroïn versetzt. Sogleich beginnt die Abscheidung der Diphenacylessigsäure in zu Büscheln vereinigten, seideglänzenden Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol, nicht in Ligroïn lösen und bei 132 bis 133° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4$
C	72.82	72.97 pCt.
H	5.52	5.40 »

Das Kalium- und Natriumsalz lösen sich leicht in Wasser und werden durch überschüssiges, freies Alkali daraus in öligen Tröpfchen gefällt, die sich nach kurzer Zeit in feine, weisse Nadeln verwandeln.

Das durch überschüssige Natronlauge gefällte Natriumsalz wurde in heissem, absolutem Alkohol gelöst. Bei langsamer Verdunstung scheidet es sich in zu Drusen vereinigten glänzenden Nadeln oder Spiessen aus:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{15}NaO_4$
Na	7.39	7.23 pCt.

Phenylhydrazinverbindung der Diphenacylessigsäure.

Behufs Darstellung dieses Körpers löst man die Diphenacylessigsäure in verdünnter Essigsäure, versetzt mit Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss und erhitzt die Lösung einige Zeit zum Sieden. Bald trübt sich die Flüssigkeit, und beim Erkalten setzt sich die neue Verbindung in krystallinisch werdenden Tropfen ab, die man in heissem, absolutem Alkohol löst. Aus dieser Lösung krystallisirt die Phenylhydrazinverbindung in feinen, kugelig gruppirten, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 164—166°. Sie sind schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig, gänzlich unlöslich in Natronlauge oder Sodalösung auch beim Erhitzen. Verdünnte Salzsäure greift die Verbindung auch in der Wärme nicht an.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{26}N_4O$
N	12.32	12.22 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt, und sollen die beiden Diketonsäuren vor allem auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und primäre Aminbasen geprüft werden.

---

658. Hans Thierfelder: Ueber die Glykuronsäure.

[Aus dem physiol. chem. Inst. in Strassburg.]

(Eingegangen am 16. December.)

Bei meinen Untersuchungen über die Eigenschaften und wichtigsten Umwandlungsproducte der Glykuronsäure, die noch einige Zeit in Anspruch nehmen werden, hat sich ergeben, dass das Brom, das Oxydationsmittel, mit Hülfe dessen Kiliani die Dextrose in Glykonsäure überführte, die Glykuronsäure in Zuckersäure umwandelt. Das in Form stark lichtbrechender Kügelchen ausfallende, in Wasser schwerlösliche Kalksalz, sowie die Analyse desselben (gef. C 28.52, H 3.81, Ca 16.12; ber. C 29.03, H 3.23, Ca 16.1,) lassen die gebildete Säure als Zuckersäure erkennen.

Diese Reaction beweist die nahe Beziehung der Glykuronsäure zum Traubenzucker, sowie die Anwesenheit einer Aldehydgruppe in derselben, bestätigt also von Schmiedeberg und Meyer früher ausgesprochene Vermuthungen.

Strassburg i. E., den 10. December 1886.

659. Ad. Claus und Max Erler: Ueber Bromderivate der Diphensäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 13. December; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner).

In der Kälte wirkt Brom auf die Diphensäure nur äusserst langsam ein. Bei unseren Versuchen, in denen wir die Ingredientien theils trocken zusammenrieben, theils mit Wasser zugleich schüttelten, theils endlich Brom in statu nascendi, aus Kaliumbromat und Bromwasserstoff entwickelt, zur Anwendung brachten, ging die Diphensäure stets unverändert als Product hervor. Dennoch findet eine allmähliche Umsetzung statt, denn als Gemenge von Brom und Diphensäure in geschlossenen Gefässen etwa 3 Monate lang bei mittlerer Sommertemperatur sich selbst überlassen waren, da konnte aus dem Product die eine der unten beschriebenen Bromverbindungen — das Monobromdiphensäuredibromid — in Menge von etwa 7 bis 8 pCt. der sich berechnenden Ausbeute isolirt werden. In der Wärme erfolgt die Einwirkung des Broms dagegen leicht, schon bei 60° C., und man erhält dabei je nach Umständen verschiedene gebromte Producte. Kurz und im Grossen und Ganzen zusammengestellt sind die Resultate einer Reihe von uns systematisch bei verschiedenen Temperaturen und mit wechselnden Mengen Brom angestellter Versuche[1]) die folgenden: Wendet man weniger als 4 Atome Brom auf 1 Mol. Diphensäure an, so bleibt in jedem Fall ein Theil der Diphensäure unangegriffen. Erhitzt man das Gemenge von 1 Mol. Diphensäure und 2 Mol. Brom einige Tage bei gemässigt gehaltener Temperatur, etwa auf 80° bis 100° C., so werden wesentlich zwei Producte erhalten: Eine Monobromdiphensäure und das Dibromid dieser Säure. Wird die Temperatur höher gesteigert, so tritt das Bromdiphensäuredibromid zurück zu Gunsten einer nun auftretenden Dibromdiphensäure. Die letztere beobachtet man zuerst von etwa 125° C. an, beim Erhitzen auf 150—180° C. erhält man meist Gemische aller drei Bromderivate. Wenn dagegen einige Zeit auf 200° C. oder höher erhitzt war, dann werden Gemenge von nur Monobromdiphensäure und Dibromdiphensäure erhalten. — Die drei Verbindungen sind übrigens im Ganzen leicht zu reinigen und auch von einander zu trennen. Alle drei sind in kaltem Chloroform nur sehr wenig löslich; daher kann man sie von den anhängenden harzigen Nebenproducten, die immer bei der Reaction entstehen und die von

[1]) Die näheren Angaben finden sich: Erler, Inaug.-Dissert., Freiburg i. Br., 1885.

diesem Lösungsmittel leicht aufgenommen werden, einfach und bequem befreien. Das Bromdiphensäuredibromid ist in kaltem Alkohol so gut wie ganz unlöslich und wird auch von kochendem Alkohol in nur geringer Menge gelöst, während die beiden andern Bromderivate gerade in Alkohol leicht löslich sind. Die Trennung der Monobromdiphensäure und der Dibromdiphensäure geschieht am besten mit Hülfe der Baryumsalze, von denen das der ersteren Säure in Wasser, auch in heissem recht schwer löslich ist, während sich das der dibromirten Säure leicht in Wasser löst.

Monobromdiphensäure, $\begin{matrix} C_6H_3.Br.CO_2H \\ C_6H_4——CO_2H \end{matrix}$. Sie ist in Alkohol, in Aether und Eisessig leicht löslich, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen nur wenig löslich. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich und auch von kochendem Wasser wird sie nur in unbedeutenden Mengen aufgenommen; dagegen scheint sie in manchen Salzlösungen auffallend löslich, scheidet sich wenigstens nur sehr schwierig aus denselben aus. In deutlicher Form von Krystallen erhält man sie nur aus heisser Essigsäurelösung und in geringen Mengen aus kochendem Wasser, und zwar bildet sie regelmässig ausgebildete, wenn auch kleine, nadelförmige Prismen. Aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung hinterbleibt sie in harten unregelmässigen Krystallkrusten, die beim Zerreiben ein blendend weisses Pulver geben. Die Monobromdiphensäure schmilzt bei 235 bis 236° C. (uncorr.), ohne sich zu zersetzen. Mit Wasserdämpfen scheint sie nicht flüchtig, und sublimirt nur schwer und unter beträchtlicher Zersetzung. Man erhält dabei in geringer Menge ein Sublimat als dünnen, weissen Beschlag, welches das Anhydrid der Säure zu repräsentiren scheint. Sein Schmelzpunkt liegt um einige Grade niedriger, als der der Säure, und es zeigt sich beim Erwärmen mit Alkohol in diesem schwer löslich. Aus der durch längeres Erwärmen erzielten alkoholischen Lösung erhält man dann wieder die unveränderte Säure. Die zum Trocknen auf 130° C. — jedoch ohne Gewichtsverlust — erhitzte Säure gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_9BrO_4$
	I.	II.	
C	52.08	52.11	52.33 pCt.
H	3.04	2.89	2.80 »
Br	24.70	24.76	24.92 »

Von Salzen haben wir die folgenden dargestellt und untersucht.

Das neutrale Natronsalz ist ungemein leicht löslich in Wasser und trocknet zu einer farblosen, glasartigen, durchsichtigen Masse ein, die endlich spröde und rissig wird und sich dann zu einem

weissen Pulver zerreiben lässt. Auch in Weingeist ist das Salz löslich und kann aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol nicht gefällt werden, in absolutem Alkohol ist es dagegen unlöslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7BrO_4Na_2$
Na	12.41	12.60 pCt.

Das saure Natronsalz kann ebenfalls nur durch vollkommenes Eintrocknen seiner Lösung in fester Form erhalten werden. Es bildet so ebenfalls zuerst eine farblose, glasige Masse, die sich, wenn vollständig ausgetrocknet, zu einem äusserst hygroskopischen Pulver zerkleinern lässt.

Das neutrale Baryumsalz, $C_{14}H_7BrO_4Ba + 3H_2O$, ist, wie schon oben erwähnt, durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet; dabei ist es in heissem Wasser nicht viel mehr löslich, als in kaltem, so dass man es aus seiner Lösung nur durch Abdampfen oder Eindunsten erhält. Es krystallisirt in schlanken, beiderseits scharf zugespitzten Nadeln, die sich beim Trocknen zu einem wolligen Filz zusammenpressen.

	Gefunden	Ber. f. $C_{14}H_7BrO_4Ba + 3H_2O$
H_2O	10.32	10.5 pCt.
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7BrO_4Ba$
Ba	29.91	30.0 pCt.

Das neutrale Silbersalz, durch doppelte Umsetzung aus dem neutralen Natronsalz dargestellt, ist ein weisses, voluminöses Pulver, in Wasser fast unlöslich, das sich am Sonnenlicht schnell braun färbt.

	Gefunden	Berechnet
Ag	40.12	40.37 pCt.

Das neutrale Kupfersalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit Kupfercarbonat und wiederholtes Auskochen mit viel Wasser dargestellt; das Salz ist in Wasser schwer löslich — es braucht gewiss über 500 Theile kochenden Wassers zu seiner Lösung und scheidet sich beim Eindampfen dieser Lösung in Form eines unkrystallinischen Pulvers aus. Nach dem Trocknen ist dasselbe äusserst fein, zart und locker und von hellgrüner Farbe.

	Gefunden	Berechnet
Cu	14.47	14.07 pCt.

Der Diäthylester der Monobromdiphensäure wurde durch Behandeln der Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit salzsaurem Gas dargestellt. Er wurde erhalten als eine dickflüssige, gelbliche, zähe Flüssigkeit, die keine Neigung zeigte zu krystallisiren und auch beim mehrtägigen Stehen im Eisschrank nicht erstarrte. Jetzt, nach anderthalbjährigem Stehen ist die ganze Masse durchaus krystallinisch erstarrt. Nach dem Abwaschen mit etwas kaltem Alkohol und dem Abpressen zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt 65° C. (uncorr.) —

Die Analyse, welche noch mit dem nicht erstarrten Oel ausgeführt worden ist, ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7BrO_4(C_2H_5)_2$
C	57.03	57.29 pCt.
H	5.05	4.51 »

Das Monobromdiphensäuredibromid, $C_{13}H_7Br.(CO_2H)_2.Br_2$, scheint immer zugleich mit der einfach bromirten Säure gebildet zu werden. Unsere Versuche, durch entsprechendes Erhitzen der fertiggebildeten Monobromdiphensäure mit Brom diese in das Dibromid überzuführen, haben uns belehrt, dass, man mag es anfangen, wie man will, dabei immer nur sehr geringe Mengen des Dibromides, die eben nur zu seiner Nachweisung hinreichen, gebildet werden. — Bei der directen Bromirung der Diphensäure unter geeigneten Umständen (2 Moleküle Brom, 1 Molekül Säure 8 Tage lang im geschlossenen Rohr auf 100° C. erhitzt) können bis zu 15 pCt. der in Arbeit genommenen Diphensäure in dieses Dibromid übergeführt und als solches erhalten werden. — Rein erhalten wird die Substanz sehr leicht durch 2—3maliges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, in dem sie, wie schon erwähnt, recht schwer löslich ist. Sie krystallisirt beim Erkalten einer solchen Lösung in schönen, farblosen, glänzenden Nädelchen, die bis auf 150—160° C. erhitzt werden können, ohne an Gewicht zu verlieren oder sich überhaupt zu verändern. — Im Haarröhrchen weiter erhitzt, fangen sie oberhalb 200° C. an sich weiter zu bräunen und schmelzen unter Zersetzung etwa bei 256° C. (uncorr.). Noch leichter erfolgt die Zersetzung des Dibromids, wenn es im geschlossenen Rohr unter Druck erhitzt wird. Hier genügt es schon, eine Temperatur von gegen 200° C. einige Stunden andauern zu lassen, um es vollständig zur Zersetzung zu bringen. Beim Oeffnen der erkalteten Röhren entweichen unter starkem Druck Kohlensäure und Bromwasserstoffsäure, während neben verharzten Producten hauptsächlich Dibromdiphensäure[1]) entstanden ist. — Das Bromdiphensäuredibromid ist ausgezeichnet durch die geringe Löslichkeit, die es den meisten Lösungsmitteln gegenüber zeigt. Von den wässrigen Lösungen der Alkalien und deren kohlensauren Salzen wird es leicht aufgenommen, offenbar unter Bildung von Salzen. Diese Lösungen sind aber nur sehr wenig beständig, sie zersetzen sich namentlich beim Erwärmen schnell, indem Brommetall und dibromdiphensaure Salze[1]) entstehen. Bei weitem beständiger zeigt sich das Bromid gegen Säuren, mit denen es lange, ohne eine Veränderung zu erleiden, gekocht werden kann. — In concentrirter Schwefelsäure und namentlich in rauchender Salpetersäure löst es sich beim Erwärmen in reichlichen Mengen auf; durch Wasser wird es aus

[1] Die bequemste Methode zur Darstellung von Dibromdiphensäure.

diesen Lösungen unverändert wieder abgeschieden. Aus der Lösung in Salpetersäure krystallisirt es beim Erkalten in besonders schönen und grossen Nadeln. — Beim längern Erhitzen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure entwickeln sich bromhaltige Dämpfe, und es entsteht ein Nitroproduct, das bis jetzt jedoch noch nicht weiter untersucht ist. — Das Monobromdiphensäuredibromid besitzt trotz seiner geringen Löslichkeit einen äusserst unangenehmen, intensiv bittern Geschmack, wie er allen Diphensäurederivaten, mit Einschluss dieser Säure selbst, eigen ist. — Die Analyse des reinen Dibromids ergab folgende Zahlen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_9O_4Br_3$
C	35.07	34.79	34.93 pCt.
H	2.19	2.35	1.87 »
Br	49.77		50.00 »

Von Salzen des Monobromdiphensäuredibromids haben wir nur das neutrale Natriumsalz, $C_{14}H_7Br.(CO_2Na)_2.Br_2$, dargestellt. Es gelingt dieses in der Weise, dass man das Dibromid mit kohlensaurem Natron in möglichst wenig Wasser bei 50—60° C. neutralisirt und dann die Lösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur eindunsten lässt. Das Salz krystallisirt dabei in schönen, seideglänzenden Blättchen aus. Diese Krystalle enthalten kein Krystallwasser und sind in Wasser und Weingeist leicht löslich; sobald man ihre Lösung kocht, tritt Zersetzung in dem angegebenen Sinne ein, und man erhält nun nach dem Uebersäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat einen dicken Niederschlag von Bromsilber. — Die Analyse des Natronsalzes hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_7Br_3O_4.Na_2$
Na	8.55	8.78 pCt.

Dibromdiphensäure, $C_{12}H_6Br_2.(CO_2H)_2$, ist in Alkohol, Aether und in Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus den beiden erstern Lösungsmitteln nur in undeutlichen krystallinischen Krusten, aus Eisessig dagegen in glänzenden, kleinen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast gar nicht, in kochendem Wasser nur wenig löslich, und ebenso wird sie von Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aceton etc. auch beim Erwärmen nur in untergeordneten Mengen aufgenommen. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und schmilzt bei 245° C. (uncorr.) ohne Zersetzung. Sie sublimirt nur sehr schwierig und nur unter Zersetzung auch bei Zuhülfenahme eines luftverdünnten Raumes. Die geringen Mengen des dabei zu erhaltenden Sublimates scheinen das Anhydrid der Säure zu repräsentiren. — Die Krystalle der gereinigten Dibromdiphensäure, sowohl aus Alkohol, wie aus Essigsäure krystallisirt, sind wasserfrei. Bei ihrer Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
C	41.79	41.89	42.00 pCt.
H	2.54	2.41	2.00 »
Br	39.82		40.00 »

Auch die Akalisalze der Dibromdiphensäure, und zwar die neutralen, wie die sauren, sind durch ihre grosse Löslichkeit charakterisirt. Sie sind nicht in krystallisirtem Zustande zu erhalten, vielmehr trocknen ihre Lösungen zu durchsichtigen, glasigen Massen ein, die später spröde werden, Risse bekommen und sich dann leicht zu einem höchst hygroskopischen Pulver zerreiben lassen.

Dibromdiphensaurer Kalk, $C_{12}H_6Br_2.(CO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in schuppigen Blättchen, die an der Luft bald einen Theil ihrer 3 Moleküle Krystallwasser verlieren.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_6Br_2O_4Ca + 3H_2O$
H_2O	10.68	10.97 pCt.
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4Ca$
Ca	7.92	8.13 pCt.

Dibromdiphensaures Blei, durch doppelte Umsetzung aus dem Kalksalz mit Bleiacetat dargestellt, fällt als ein weisses, schweres nur in sehr viel heissem Wasser lösliches Pulver. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet es sich in äusserst feinen, mikrokrystallinischen Partikelchen ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4Pb$
Pb	33.94	34.21 pCt.

Das dibromdiphensaure Silber fällt aus den Lösungen der neutralen Salze durch salpetersaures Silber als weisser Niederschlag, der in Wasser bedeutend leichter löslich ist, als das Silbersalz der Monobromdiphensäure, jedoch aus dieser Lösung nicht krystallisirt erhalten wird. Nach dem Trocknen bildet das Salz ein voluminöses, trockenes Pulver, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4Ag_2$
Ag	34.99	35.18 pCt.

Der Diäthyläther der Dibromdiphensäure, nach der gewöhnlichen Methode durch Einleiten von salzsaurem Gas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, wurde zuerst als eine butterartige Masse abgeschieden, in der sich nach und nach immer mehr krystallinische Gebilde ablagerten. Durch passendes Reinigen, namentlich durch fractionirtes Fällen der alkoholischen Lösung mit wenig Wasser, wobei sich zuerst schmierige, ölig bleibende Producte ausscheiden, erhält man den Ester in fester, krystallisirter Form. Sein Schmelzpunkt wurde zu 105—106° C. (uncorr.) bestimmt.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_6Br_2O_4(C_2H_5)_2$
C	46.94	47.37 pCt.
H	3.98	3.51 »

Offenbar ist die vorstehend beschriebene Dibromdiphensäure nicht identisch mit der von Ostermayer[1]) aus dem Bibromphenanthrenchinon durch Oxydation erhaltenen Säure gleicher Zusammensetzung. Ostermayer's Säure schmilzt bei 295° C., ihr Kalksalz und Barytsalz sind in Wasser schwer löslich und ihr Diäthylester ist eine ölige Flüssigkeit. Beide Säuren bedürfen zu ihrer Definition noch des eingehenderen Studiums, und da ich dieses eben wieder aufnehmen lasse, so sehe ich davon ab, vorläufige Bezeichnungen für dieselben anzuwenden.

Bei der trockenen Destillation mit Kalkhydrat entstehen, wie zu erwarten war, aus der einfachgebromten sowohl, wie aus der zweifachgebromten Diphensäure als fassbare Producte nur die entsprechenden gebromten Diphenylenketone. Gebromte Derivate des Diphenyls zu erhalten, welche eventuell zu einem Aufschluss über die Frage nach der Stellung der Bromatome in unseren Bromdiphensäuren führen könnten, — ist uns bis jetzt nicht, auch nicht bei der Destillation der Säuren mit Natronkalk, gelungen. Doch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen.

Monobromphenylenketon, $C_{12}H_7Br.CO$. Zu seiner Darstellung aus der Monobromdiphensäure durch Destillation mit Kalk muss vorsichtig verfahren werden, weil sonst leicht eine Entbromung stattfindet, doch werden auch beim vorsichtigsten Arbeiten nie mehr als 10 pCt. der berechneten Ausbeute erhalten. Der bei weitem grösste Theil des Materials fällt einer Verkohlung anheim. — Aus dem in Form eines gelben, amorphen Ansatzes von wachsähnlicher Consistenz erhaltenen Rohproduct wird die Verbindung durch Waschen mit kaltem Alkohol und nachheriges Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol leicht rein erhalten. Sie bildet dann zarte, hellgelbe Blättchen, deren Schmelzpunkt constant 122° C. (uncorr.) ist. — In kaltem und heissem Wasser ist das Monobromdiphenylenketon fast unlöslich, auch in kaltem Alkohol löst es sich nur wenig, dagegen leicht in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Xylol etc. Die Verbindung sublimirt unzersetzt und sehr leicht zu äusserst zarten, hellgelben, verfilzten Nadeln. Mit Natriumdisulfit konnte keine krystallisirte Verbindung erhalten werden. — Die Analysen des gereinigten Präparates ergaben folgende Zahlen:

---

[1]) Diese Berichte VII, 1091.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_7Br.CO$
C	59.97	60.23 pCt.
H	3.20	2.70 »
Br	30.61	30.88 »

Bei der trockenen Destillation mit dem vielfachen Gewicht Zinkstaub lieferte unser Präparat eine gute Ausbeute an Fluoren, das beim Sublimiren in den charakteristischen schwachbläulich fluorescirenden Blättchen mit dem Schmelzpunkt 111° C. (uncorr.) erhalten wurde.

Die Dibromdiphensäure bildet bei der Destillation mit Kalkhydrat in ganz analoger Weise und auch in annähernd gleicher Ausbeute

Dibromdiphenylenketon, $C_{12}H_6Br_2.CO$. Dasselbe ist in seinen Löslichkeitsbeziehungen dem oben beschriebenen Monobromketon vollkommen entsprechend. Es krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in dünnen, hellgelben Blättchen und sublimirt sehr leicht und unzersetzt zu zolllangen, dünnen, weingelben Nadeln, welche ebenso, wie die zuerst erwähnten Krystalle constant bei 133° C. (uncorr.) schmelzen. — Namentlich beim Erwärmen entwickelt es — ebenso wie die Monobromverbindung — einen angenehmen Geruch nach unreifen Orangen.

Elementaranalyse muss noch vorbehalten bleiben. Eine Brombestimmung führte zu folgendem Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_6Br_2O$
Br	47.26	47.34 pCt.

Freiburg i. Br., im December 1886.

660. C. Paal und C. W. T. Schneider: Synthese von Pyrrolderivaten.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 16. December.)

Vor Kurzem berichteten wir[1]) über die Einwirkung von *o*-Amidophenol und *m*-Amidobenzoësäure auf das Acetonylaceton, die sich mit letzterem unter Wasserabspaltung zu Pyrrolderivaten vereinigen.

In der Folge haben wir noch andere Verbindungen, die einen Amidrest im Molekül enthalten, sowohl auf das eben erwähnte Doppelketon, wie auch auf den Acetophenonacetessigester einwirken lassen.

[1]) Diese Berichte XIX, 558.

Während Aethylendiamin, Trimethylendiamin, *m*-Phenylendiamin, Benzidin, Amidoessigsäure, *m*-Amidobenzoësäure, *o*-Amidophenol und Amidoazobenzol mit Acetonylaceton und Acetophenonacetessigester Pyrrolderivate bilden, waren Harnstoff, Oxamid, Benzamid, *o*-Nitranilin und Sulfanilsäure gänzlich wirkungslos. Der Pyrrolbildung sind demnach nur Amidoverbindungen von stark basischem Charakter fähig.

I. Pyrrolderivate aus Acetonylaceton.

N-Aethylen-α-tetramethyldipyrrol[1]),

$$C_2H_4[.\,NC_4H_2(CH_3)_2]_2\,.$$

Setzt man zu einem Gemisch von gleichen Theilen Acetonylaceton und absolutem Alkohol die berechnete Menge Aethylendiamin, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt bald vollständig zu einer weissen Krystallmasse. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist der Körper analysenrein. Die Bildung desselben geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2H_4(NH_2)_2 + 2CH_3COCH_2\,.\,CH_2COCH_3$$

$$= \begin{array}{l} CH{=}C(CH_3) \\ \quad\vdots\quad\quad N\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,N \\ CH{=}C(CH_3) \end{array} \begin{array}{l} (CH_3)C{=}CH \\ \quad\vdots \\ (CH_3)C{=}CH \end{array} + 4H_2O\,.$$

Die Substanz krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 125—126°, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und sich im Wasserdampfstrom verflüchtigen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Mineralsäuren lösen dieselbe langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Rothfärbung. Der Körper zeigt die Fichtenspahnreaction mit carminrother, die Laubenheimer'sche Reaction mit purpurrother Farbe. Mit Platinchlorid giebt derselbe ein gelbes Doppelsalz.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2$
C	77.62	77.77 pCt.
H	9.16	9.26 »

N-Trimethylen-α-tetramethyldipyrrol,

$$C_3H_6[.\,NC_4H_2(CH_3)_2]_2\,.$$

Entsteht beim Erhitzen berechneter Mengen Trimethylendiamin und Acetonylaceton in concentrirter, alkoholischer Lösung im Ein-

[1]) Für die im Folgenden zu beschreibenden neuen Pyrrolderivate wird die von M. Dennstedt (diese Berichte XIX, 2187) vorgeschlagene Bezeichnungsweise angewendet.

schmelzrohr auf 120°. Beim Eingiessen des Reactionsproducts in heisse, verdünnte Essigsäure scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Wir erhielten so das Pyrrolderivat als krystallinischen, schwach gelbgefärbten, bei 76—77° schmelzenden Körper, der sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löst. Auch concentrirte Mineralsäuren und Eisessig lösen denselben unter Rothfärbung und bald eintretender Zersetzung. Platinchlorid fällt aus salzsaurer Lösung das Pyrrol in Form eines gelbgefärbten Doppelsalzes. Die Substanz zeigt die Laubenheimer- und Fichtenspahnreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{22}N_2$
N	12.17	12.28 pCt.

N-*p*-Diphenylen-*α*-tetramethyldipyrrol,
$(C_6H_4)_2[.NC_4H_2(CH_3)_2]_2$

bildet sich bei zwölfstündigem Stehen einer alkoholischen Lösung berechneter Mengen Benzidin und Acetonylaceton. Nach dem Verdunsten des Alkohols bei niederer Temperatur nimmt man den Rückstand in mit Alkohol versetztem Chloroform auf und concentrirt die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation.

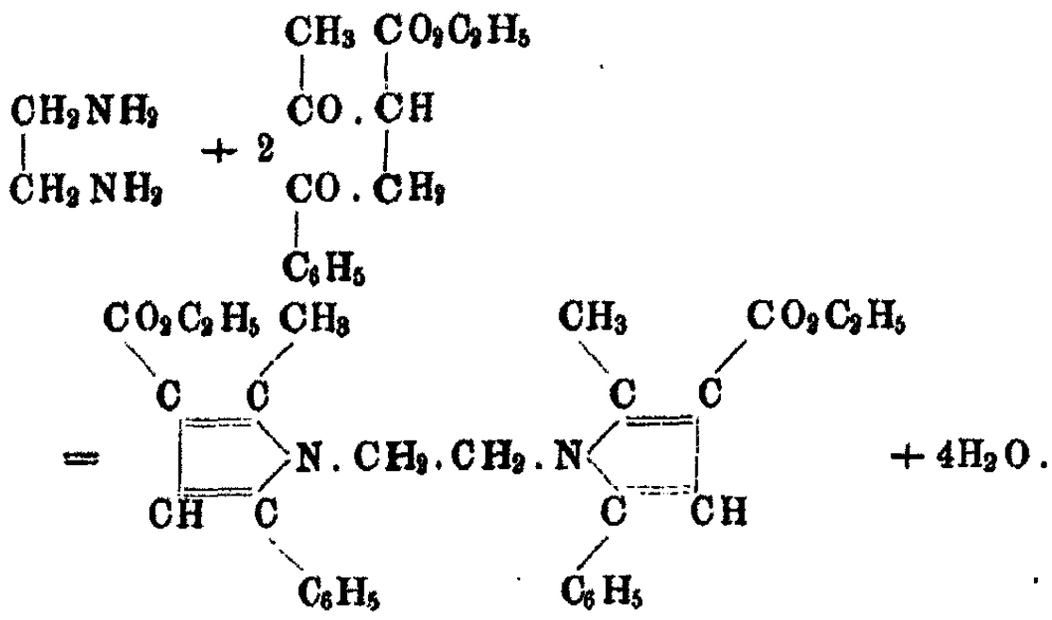
Die Verbindung wird so in farblosen Tafeln erhalten, die sich mässig leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Chloroform lösen. Sie ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich in Lösungen, namentlich beim Erwärmen, ziemlich rasch. Das Pyrrolderivat bräunt sich bei 130°, bei noch höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein. Es giebt die Fichtenspahn- und Laubenheimer'sche Reaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{24}N_2$
C	84.81	84.71 pCt.
H	7.00	7.05 »

II. Pyrrolderivate aus Acetophenonacetessigester.

N-Aethylen-*α*-dimethyldiphenyldipyrrol-*β*-dicarbonsäureester, $C_2H_4[.NC_4H(CH_3)_2(C_6H_5)_2(CO_2C_2H_5)_2]_2$.

Mischt man Aethylendiamin mit Acetophenonacetessigester, so findet eine heftige Reaction statt und die Masse verharzt zum grossen Theil. Es wurde daher unter Eiskühlung der Ester mit Aethylendiamin überschichtet, so dass die Flüssigkeiten sich nur allmählich mischen konnten. Nach längerem Stehen erstarrt die Masse krystallinisch. Das Reactionsproduct wurde hierauf aus Essigsäure umkrystallisirt.



Der Ester krystallisirt in prachtvoll schillernden Blättchen vom Schmelzpunkt 197°. Er destillirt bei höherem Erhitzen als hellgelbes, krystallinisch erstarrendes Oel. Die Substanz ist etwas lichtempfindlich. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, dagegen nicht in Wasser und Ligroïn. Auch in Salzsäure löst sie sich nicht, wohl aber in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, aus welch letzterem Lösungsmittel sie durch Wasser unverändert ausgefällt wird.

Wohl in Folge ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure zeigt die Substanz die Fichtenspahnreaction nicht; die Laubenheimer'sche Reaction tritt ein.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{32}O_4N_2$
C	74.34	74.34 pCt.
H	6.54	6.61 »

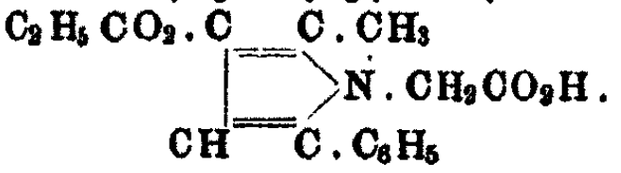
N-Aethylen-α-dimethyldiphenyldipyrrol-β-dicarbonsäure, $C_2H_4[.NC_4H(CH_3)_2(C_6H_5)_2(CO_2H)_2]_2$.

Der vorstehend beschriebene Ester wird mit überschüssigem, alkoholischem Kali eine Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das in Alkohol mässig lösliche Kalisalz in langen Nadeln ab. Durch Zersetzung des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure erhielten wir die neue Säure in weissen Flocken, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schmilzt bei 181°, höher erhitzt tritt Kohlensäureabspaltung ein, indem die Säure in das freie Pyrrol $C_2H_4[.NC_4H_2(CH_3)_2(C_6H_5)_2]_2$ übergeht, das nicht untersucht wurde.

In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Pyrrolsäure unlöslich, in Alkohol, Eisessig und concentrirter Salzsäure schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{24}O_4N_2$
N	6.49	6.54 pCt.

N-Essigsäure-α-Methylphenylpyrrol-β-carbonsäureester,



Acetophenonacetessigester und Amidoessigsäure, in wenig Eisessig gelöst, geben nach zweitägigem Stehen den entsprechenden Pyrrolcarbonsäureester.

Derselbe scheidet sich beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser in Flocken ab, die zur Reinigung in Ammoniak gelöst werden. Die Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether von Harz befreit und dann aus dem Ammonsalz die Estersäure durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden.

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure ist die Verbindung rein. Sie stellt feine, weisse, bei 131° schmelzende Nadeln dar, die sich wenig in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ätzendem und kohlensaurem Alkali lösen. In Mineralsäuren löst sich die Säure erst beim Erwärmen unter Rothfärbung.

Sie giebt die Fichtenspahn- und Laubenheimer'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}O_4N$
C	66.78	66.89 pCt.
H	6.15	5.92 »

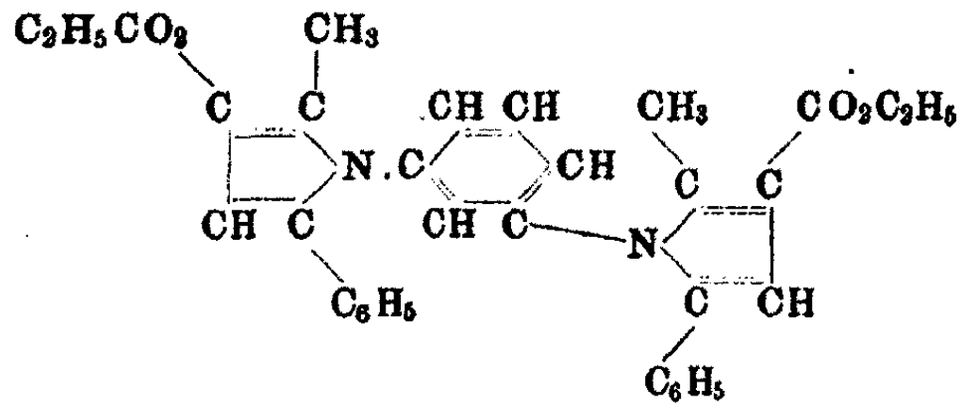
Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung des Ammonsalzes der Säure einen weissen, käsigen Niederschlag des Silbersalzes. Die Kupferverbindung ist hellgrün, Blei- und Quecksilberlösungen geben dickflockige, weisse Niederschläge, die Salze der Erdalkalien verursachen nur schwache Trübungen, Mangan- und Zinksalze geben weisse, Cobaltchlorid blaue und Eisenchlorid gelbe Fällungen.

N-Essigsäure-α-Methylphenylpyrrol-β-carbonsäure,
$CO_2H.CH_2.NC_4H.CH_3.C_6H_5.CO_2H$,

entsteht aus ihrem Ester durch halbstündiges Kochen mit alkoholischem Kali. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Säure krystallisirt man aus Alkohol um. Weisse, kleine Nadeln, wenig löslich in Wasser, Chloroform, Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 152° unter Kohlensäureabspaltung. Sie zeigt die Fichtenspahnreaction erst nach längerem Erhitzen mit Salzsäure, die Laubenheimer'sche Reaction tritt sogleich ein.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{13}N_4O$
N	5.70	5.40 pCt.

N-*m*-Phenylen-*α*-dimethyldiphenyldipyrrol-*β*-dicarbonsäureester.



m-Phenylendiamin und Acetophenonacetessigester in berechneten Mengen in Eisessig gelöst, vereinigen sich bei längerem Stehen unter Wasserabspaltung zu dem entsprechenden Pyrrolcarbonsäureester, welcher sich aus der Eisessiglösung in feinen, bei 185° schmelzenden, weissen Nadeln absetzt. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen. Auch von concentrirter Salzsäure wird er nicht aufgenommen, wohl aber von Schwefelsäure. Der Körper zeigt nur die Laubenheimer'sche Reaction, nicht aber die Fichtenspahnreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{32}O_4N_2$
N	5.41	5.26 pCt.

N-*p*-Diphenylen-*α*-dimethyldiphenyldipyrrol-*β*-dicarbonsäureester,

$$CO_2C_2H_5 . C_6H_5 . CH_4 . HC_4N . C_6H_4 . C_6H_4 . NC_4H . CH_3 . C_6H_5 . CO_2C_2H_5,$$

entsteht aus Benzidin und Acetophenonacetessigester unter denselben Versuchsbedingungen, wie die vorstehend beschriebene Pyrrolverbindung. Der Ester krystallisirt in haarförmigen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°, die sich leicht in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Eisessig lösen. Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte unzersetzt, von concentrirter Salzsäure wird sie nicht angegriffen und zeigt daher auch keine Fichtenspahnreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{36}O_4N_2$
N	4.76	4.60 pCt.

Durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali erhält man das Kalisalz als krystallinische Masse, die leicht verharzt. Es gelang nicht, aus dem Salze die freie Dicarbonsäure in reinem, krystallisirtem Zustande zu isoliren.

N-*m*-Benzoësäure-*α*-methylphenylpyrrol-*β*-carbonsäureester, $m.C_6H_4.CO_2H.NC_4H.CH_3.C_6H_5.CO_2C_2H_5$.

Diese Verbindung krystallisirt aus der Lösung eines Gemisches berechneter Mengen *m*-Amidobenzoësäure und Acetophenonacetessigester in Eisessig nach mehrtägigem Stehen. Zur weiteren Reinigung dieses Körpers wurde nach der für die Pyrrolverbindung aus Amidoessigsäure angegebenen Art verfahren. Der neue Ester krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in gelben, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 160°, die sich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn lösen und sowohl die Laubenheimer'sche als auch die Fichtenspahnreaction geben.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{19}O_4N$
C	71.98	72.20 pCt.
H	5.46	5.44 »

Das Ammoniaksalz der Estersäure ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt daraus in schillernden Blättchen.

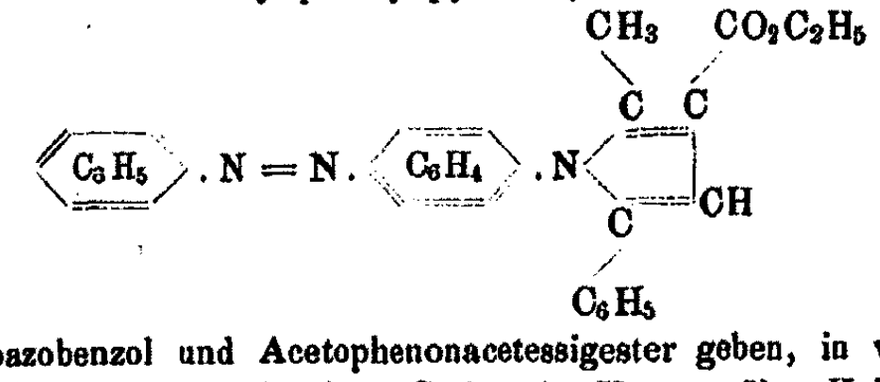
Die wässerige Lösung dieses Salzes giebt auf Zusatz eines Baryum-, Strontium-, Calcium- oder Magnesiumsalzes eine weisse, körnige Fällung, Quecksilber- und Bleisalze erzeugen dichte, weisse Niederschläge, Kupfersalze eine grüne, Cobaltsalz eine violettrothe Fällung. Jene von Zink- und Mangansalzen sind gelatinös und weiss gefärbt.

N-*m*-Benzoësäure-*α*-methylphenylpyrrol-*β*-carbonsäure, $m.C_6H_4.CO_2H.NC_4H.CH_3.C_6H_5.CO_2H$.

Kocht man die Estersäure eine halbe Stunde lang mit alkoholischem Kali, so geht sie in das Kalisalz der betreffenden Dicarbonsäure über. Aus der wässerigen Lösung des Salzes fällt die Säure auf Zusatz von Mineralsäuren in weissen Flocken, die man am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten so farblose, zu Drusen gruppirte, bei 210° schmelzende Nadeln, die sich bei stärkerem Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung zersetzen. Die Säure ist, Wasser ausgenommen, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie giebt die Laubenheimer'sche Reaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{15}NO_4$
N	4.36	4.36 pCt.

N-Azobenzol-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäureester.



Amidoazobenzol und Acetophenonacetessigester geben, in wenig Eisessig gelöst, nach zweitägigem Stehen im Vacuum über Kalk die

Pyrrolverbindung in prächtigen, wohlausgebildeten Krystallen von tiefrother Farbe, die man zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 123°, zeigt also genau den Schmelzpunkt des Amidoazobenzols. Er ist in Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Benzol und Ligroïn leicht löslich, wird von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen und giebt nur die Laubenheimer'sche Farbenreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{27}O_2N_3$
N	10.58	10.27 pCt.

N-Azobenzol-α-methylphenylpyrrol-β-carbonsäure,
$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NC_4H . CH_3 . C_6H_5 . CO_2H$.

Kocht man den Ester mit alkoholischem Kali einige Zeit und lässt erkalten, so scheidet sich das Kalisalz der Säure in schönen, orangegelb gefärbten, in Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslichen Blättern ab.

Durch Zersetzen des Salzes mit heissem Eisessig und langsames Verdunsten der Lösung gewinnt man die freie Säure in grossen, rothen Krystallen vom Schmelzpunkt 195°, die darüber erhitzt Kohlensäure abspalten. Die Säure ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer dagegen in Ligroïn und Eisessig, unlöslich in Wasser und concentrirter Salzsäure. Sie zeigt ebenfalls nur die Laubenheimer'sche Farbenreaction.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N_3$
C	69.72	69.90 pCt.
H	6.40	6.14 »

661. R. Nietzki: Zur Constitution der Safranine.

(Eingegangen am 16. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte[1]) habe ich auf einige Thatsachen hingewiesen, welche sich mit den von Bernthsen, sowie von Andresen für das Safranin aufgestellten Formeln nicht gut in Einklang bringen lassen, und habe weitere darauf bezügliche Versuche in Aussicht gestellt.

Vor Kurzem theilte mir Hr. O. N. Witt brieflich mit, dass er, im Anschluss an die vorliegenden Publikationen, auch seine Ansicht

[1]) Diese Berichte XIX, 3017.

über Bildung und Constitution des Safranins zu veröffentlichen beabsichtige, und liess mir eine Copie seiner, wohl in diesem Hefte abgedruckten Notiz, zukommen.

Da ich inzwischen einige Beobachtungen gemacht habe, welche mit Witt's Safraninformeln in gutem Einklange stehen, möchte ich diese zunächst hier mittheilen.

Was mich vor Allem an der Richtigkeit von Bernthsen's und Andresen's Safraninformeln zweifeln liess, war die Existenz von je zwei isomeren Diäthyl-, Monoäthyl- und Dimethylsafraninen, welche beide Diazoverbindungen zu bilden im Stande sind.

Da die Verschiedenheit dieser Derivate bisher angezweifelt werden konnte, habe ich die beiden Dimethylsafranin-Nitrate krystallographisch untersuchen lassen.

Hr. Prof. O. Lehmann in Aachen hatte die Freundlichkeit sich dieser Mühe zu unterziehen, wofür ich ihm hier noch meinen herzlichen Dank ausspreche.

Ich citire nachstehend den Bericht des Hrn. Lehmann und bemerke, dass hier das aus Paraphenylendiamin, Dimethylanilin und Anilin dargestellte Dimethylsafranin mit I., das gewöhnliche, von Bindschedler beschriebene Dimethylsafranin-Nitrat mit II. bezeichnet ist! Hrn. Lehmann's Bericht lautet wörtlich folgendermaassen:

»Löst man die Körper in heissem mit Salpetersäure angesäuertem Wasser, bringt die Lösungen auf dem Objectträger unter Deckglas in Contact und lässt abkühlen, so scheiden sich an der Seite von I. aus der zunächst rothen Lösung schmale braune Blättchen aus mit gerundeten Umrissen, deren Auslöschungsrichtung, soweit bei den mangelhaften Conturen zu erkennen, der Längsrichtung parallel ist. Rings um die Krystalle bildet sich ein Hof, so dass das Präparat ganz besonders geeignet erscheint, die Hofbildung um die Krystalle zu demonstriren. Auf der Seite von II. scheiden sich unter gleichen Erscheinungen plattgedrückte braune Nadeln aus, deren eine Auslöschungsrichtung (auf der platten Seite gesehen) ebenfalls der Längsvorrichtung parallel ist. Die Umrisse sind ebenfalls nicht scharf ausgebildet, so dass über die eigentliche Form nichts weiter gesagt werden kann.

Die schmalsten Blättchen von I. und die breitesten Nadeln von II. könnte man unter solchen Umständen, wenn man sie allein betrachtet, allerdings mit einander verwechseln, nichts destoweniger tritt aber der Unterschied der beiden Krystallisationen in der Gesammtheit sehr deutlich hervor, man kann genau angeben, wo sich die Grenze zwischen beiden Lösungen befindet. Man könnte nun denken, dass die Verschiedenheit der Formen bedingt wäre durch irgend eine Beimischung. In diesem Fall müsste ein Krystall der einen Substanz in krystallisirende Lösungen des andern gebracht, weiter wechseln; dies ist jedoch nicht der Fall, ja die beiden Substanzen vermögen sich nicht einmal

regelmässig orientirt aneinander anzulagern. Mischt man nämlich die Lösungen beider Stoffe und lässt das Gemisch krystallisiren, so kann man, seltene Fälle ausgenommen, bei jedem Krystall angeben, ob es der Substanz I. oder II. angehört. Die Krystalle beider Substanzen scheiden sich durchaus unabhängig von einander, gleichzeitig isolirt neben einander aus.«

Hr. Lehmann schliesst seinen Bericht mit den Worten:

»Falls also aus theoretischen Gründen ein Nachweis der Identität nöthig wäre, so thut es mir leid, nicht damit dienen zu können. Die Substanzen sind sicherlich verschieden.

Mit der nachgewiesenen Verschiedenheit der beiden Dimethylsafranine werden nun die Formeln von Bernthsen und Andresen zum mindesten sehr unwahrscheinlich.

Ich bemerkte am Schluss meiner letzten Abhandlung, dass bisher keine Thatsachen darauf hinwiesen, dass bei der Safraninbildung aus Diamidodiphenylamin und einem Monamin allein der Stickstoff des letzteren die Bindung vermittelt. Ich habe früher nachgewiesen, dass Anilin und die drei Toluidine auf *p*-Diamidodiphenylamin unter Safraninbildung reagiren, aber grade die Beobachtung, dass dieses nicht bei Allen mit derselben Leichtigkeit vor sich geht, war mit die Veranlassung, dass ich eine Bindung zwischen dem Diphenylaminstickstoff und dem Kern des Monamins annahm. Ich stellte deshalb letzthin Versuche mit Monaminen in Aussicht, deren Orthostellen neben der Amidogruppe besetzt sind. Solche Basen sind unter andern: das Mesidin und das von Nölting entdeckte benachbarte Metaxylidin. Durch die Güte meines Freundes Nölting wurde ich in den Stand gesetzt, die sechs isomeren, grösstentheils von ihm entdeckten Xylidine auf die Safraninbildung zu untersuchen. Ich habe gleichzeitig noch das Mesidin, das feste Cumidin und das Isocumidin mit Diamidodiphenylamin oxydirt, und stelle nachfolgend die Resultate zusammen:

I. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{3}{C}H_3\overset{4}{C}H_3$. Safranin.

II. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}H_3\overset{3}{C}H_3$. Spuren, vielleicht von Verunreinigungen herrührend.

III. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3$. Safranin.

IV. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}H_3\overset{6}{C}H_3$. Kein Safranin.

V. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}H_3\overset{5}{C}H_3$. desgleichen.

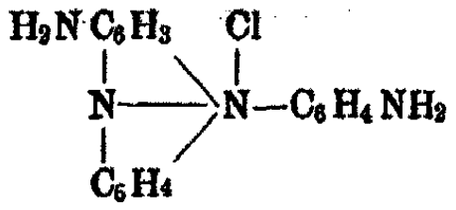
VI. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{3}{C}H_3\overset{5}{C}H_3$. desgleichen.

VII. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3$ (festes Cumidin). Safranin.

VIII. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{2}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{6}{C}H_3$ (Mesidin). Kein Safranin.

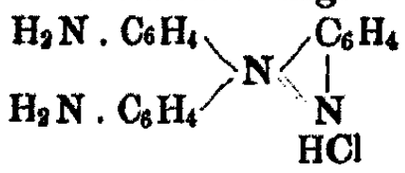
IX. $C_6H_3\overset{1}{N}H_2\overset{3}{C}H_3\overset{4}{C}H_3\overset{5}{C}H_3$ (Isocumidin). desgleichen.

Von diesen Basen haben IV. und VIII. beide Orthostellen besetzt, sie bilden kein Safranin, ebensowenig aber V., VI., IX. und II.(?). Von den sechs isomeren Xylidinen sind also nur zwei, nämlich I. u. III., ausserdem aber das gewöhnliche Cumidin, zur Safraninbildung fähig. Das Xylidin II. könnte, von seiner Darstellung her, mit kleinen Mengen von I. verunreinigt sein. Aus diesen Thatsachen geht wohl zur Genüge hervor, dass in den Benzolkern eingeführte Methylgruppen einem Monamin, je nach ihrer Stellung, die Safraninbildungsfähigkeit nehmen können. Ein bestimmtes Gesetz lässt sich aus den angeführten Beispielen nicht ableiten, doch haben die Basen mit besetzten Orthostellen (IV. und VIII.) kein Safranin gebildet. Dieser Einfluss der Methylgruppen wäre aber ganz unverständlich, wenn man ein blosses Eingreifen der Amidogruppe annehmen wollte, er weist vielmehr darauf hin, dass ausser dieser eine Stelle des Kerns, und zwar höchstwahrscheinlich die Orthostelle in Angriff genommen wird. Diese Thatsache kommt in der Witt'schen Safraninformel:

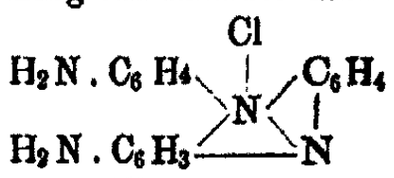


zum Ausdruck! Da dieselbe eine unsymmetrische ist, trägt sie auch der Verschiedenheit beider Alkylderivate Rechnung. Von den bisher aufgestellten Safraninformeln ist sie die einzige, welche mit den vorliegenden Thatsachen im Einklang steht, obwohl die darin enthaltene Phenylammoniumgruppe einer näheren Bestätigung bedürfte. Allerdings besitzt das Safranin ganz den Charakter der Ammoniumbasen und zeigt sogar den für diese so charakteristischen bittern Geschmack. Es bleibt aber noch immer die Thatsache zu constatiren, ob in der freien Safraninbase eine Hydroxylgruppe vorhanden ist, oder nicht.

Vergleicht man die Witt'sche Safraninformel mit der vor $3^1/_2$ Jahren von mir aufgestellten, so findet man, dass Beide sich nur durch die verschiedene Lage einer Bindung von einander unterscheiden:



Nietzki (alte Formel).



Witt.

Da zur damaligen Zeit weder die Eurhodine noch die Chinoxaline bekannt waren, konnte auch von einer richtigen Lösung der Safraninfrage kaum die Rede sein.

Basel, Universitätslaboratorium.

662. J. Plöchl: Ueber Phenylglycidsäure.

[Dritte Abhandlung [1]).]

(Eingegangen am 10. December.)

In einer früheren Mittheilung über diesen Gegenstand setzte ich die Gründe auseinander, welche mich bestimmten, die aus der Benzoylimidozimmtsäure stammende Oxydsäure als die wahre Phenylglycidsäure und die bisher dafür gehaltene Glaser'sche Phenyloxyacrylsäure als β-Hydroxyzimmtsäure anzusprechen.

In jüngster Zeit sind nun wiederum einzelne Thatsachen bekannt geworden, welche mit dieser Anschauung im Widerspruch zu stehen scheinen, und selbst bei einem vorurtheilsfreien Fachgenossen Zweifel an der Richtigkeit meiner Angaben aufkommen lassen könnten.

Es scheint mir deshalb geboten, weitere Erfahrungen über diese Oxysäure, die ich in der Zwischenzeit gelegentlich gemacht habe, schon jetzt mitzutheilen, zumal auch von anderer Seite eine Bearbeitung dieses Gebietes in Angriff genommen worden ist.

Die beiden Nitrophenyloxyacrylsäuren der Ortho- und Parastellung sind schon seit einigen Jahren bekannt.

v. Baeyer[2]) hat erstere nach Glaser's Vorgang aus der entsprechenden Nitrophenylchlormilchsäure mittelst alkoholischem Kali dargestellt, während letztere zuerst von Erlenmeyer[3]) als Nebenproduct bei der Darstellung der p-Nitrophenylchlormilchsäure aus zimmtsaurem Natrium und unterchloriger Säure erhalten wurde.

Jüngst hat Lipp[4]) dieselbe auch aus den beiden Nitrophenylchlormilchsäuren mittelst alkoholischem Kali gewonnen.

Die erwähnten beiden Oxysäuren der aromatischen Reihe zeigen nun in jeder Hinsicht das gleiche Verhalten wie die Glycidsäure der Fettreihe, und ist es durch die Lipp'sche Untersuchung sicher festgestellt, dass sie auch analog constituirt sind wie diese, d. h. dass sie die nitrirten Phenylglycidsäuren repräsentiren.

Die Glaser'sche Phenyloxyacrylsäure, welche auf demselben Wege, um nicht zu sagen, nach dem gleichen Reactionsmechanismus erhalten wird, wie die oben genannten Glycidsäuren, habe ich entgegen der Erlenmeyer'schen Anschauung, welcher sie als diesen gleich constituirt auffasst, als β-Hydroxyzimmtsäure angesprochen und diese Annahme auch zu beweisen gesucht.

Lipp setzt auf Grund der bei seiner eben erwähnten Untersuchung erzielten Resultate Zweifel in die Richtigkeit dieser Ansicht indem er sagt:

---

[1]) Diese Berichte XII, 2815 (Erste Abhandlung).
[2]) Diese Berichte XIII, 2262.
[3]) Diese Berichte XIV, 1868.
[4]) Diese Berichte XIX, 2643.

»Kommt der Glaser'schen Phenyloxyacrylsäure wirklich die für sie von Plöchl aufgestellte Constitution zu, so verhalten sich die nitrirten Phenylchlormilchsäuren wesentlich anders zu alkoholischem Kali als die nicht nitrirte«.

Dieser nicht ganz ungerechtfertigt erscheinende Einwurf Lipp's verliert durch folgende experimentelle Thatsachen seine Bedeutung.

Paranitrobenzaldehyd condensirt sich mit Hippursäure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu einem dem früher beschriebenen Benzoylimidozimmtsäureanhydrid ganz ähnlichen gelben Körper. Wie nun jenes durch Einwirkung von Salzsäure bei 120—130° zu einer neuen Oxysäure der wahren Phenylglycidsäure führte, so stand zu erwarten, dass auch dieser bei gleicher Behandlung Paranitrophenylglycidsäure liefern musste.

Da aber diese nach Lipp's Untersuchung mit der grössten Leichtigkeit Salzsäure anlagert und ferner die so entstandene Nitrophenylchlormilchsäure bei höherer Temperatur in Kohlensäure Salzsäure und einen braunrothen von ihm nicht näher untersuchten Körper zerfällt, so musste man die erwähnte Nitrophenylchlormilchsäure oder eventuell deren Spaltungsproducte, wenn nämlich die Zersetzungstemperatur der Nitrobenzoylimidozimmtsäure mit dem Zufall der Nitrophenylchlormilchsäure zusammenfällt, auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf das neue Anhydrid constatiren können, falls die von mir diesen Körpern beigelegte Constitution Anspruch auf Richtigkeit machen kann.

Durch Erhitzen dieses Anhydrids mit rauchender Salzsäure geht es zunächst in die entsprechende farblose *p*-Nitrobenzoylimidozimmtsäure über, welche bei Wassertemperatur nicht weiter verändert wird. Steigert man jedoch die Temperatur auf 120—130°, so findet alsbald tiefer greifende Zersetzung statt; der Röhreninhalt bräunt sich und scheidet einen braunrothen amorph aussehenden Körper ab. Das Rohr öffnet sich mit mächtigem Kohlensäuredruck. Durch Waschen mit Alkohol kann der braunrothe Körper von der anhaftenden Benzoësäure befreit werden, da er in diesem Mittel in der Kälte wenig löslich ist. Mein Freund Lipp stellte mir nun eine Probe seiner *p*-Nitrophenylglycidsäure gefälligst zur Verfügung und ich konnte unter seinen Augen constatiren, dass die Zersetzungsproducte dieser mit rauchender Salzsäure unter den gegebenen Bedingungen wie oben die gleichen sind.

Der braunrothe Körper ist schwer löslich in Alkohol, giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, verhält sich somit ganz ähnlich dem Zersetzungsproduct der Phenylglycidsäure aus Benzoylimidozimmtsäure, welches ich früher beschrieben und als ein polymeres Phenyläthylenoxyd erkannt habe.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass durch die Zersetzung der *p*-Nitrobenzoylimidozimmtsäure unter den angegebenen Bedingungen mit concentrirter Salzsäure in erster Linie die *p*-Nitrophenylglycidsäure Lipp's, dann daraus die entsprechende Chlormilchsäure und als Zersetzungsproduct dieser ein (polymeres) Nitrophenyläthylenoxyd entstanden ist.

Auch sei erwähnt, dass es mir gelungen ist, durch Zersetzung der Paranitrobenzoylimidosäure mit Schwefelsäure in sehr geringer Menge die Lipp'sche Nitrophenylglycerinsäure zu erhalten.

Aus diesem Versuche geht unzweifelhaft hervor, dass die nitrirten Phenylchlormilchsäuren in der That sich zu alkoholischem Kali anders verhalten als die nicht nitrirte, d. h. dass die Glaser'sche Phenyloxyacrylsäure weiter nichts ist als β-Hydroxyzimmtsäure, während die durch Spaltung der Benzoylimidozimmtsäure entstandene Oxysäure die Phenylglycidsäure ist.

Die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus den beiden Chlormilchsäuren, der nitrirten und nicht nitrirten, erfolgt also im folgenden Sinne:

a) $$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}H\,OH \\ \dot{C}H\,Cl \\ \dot{C}OOH \end{array} + KOH = \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{C}OH \\ \ddot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{array} + ClK$$

b) $$\begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}HO\,H \\ | \\ \dot{C}H\,Cl \\ \dot{C}OOH \end{array} + KOH = \begin{array}{l} C_6H_4NO_2 \\ \dot{C}H \\ | \quad\diagdown O \\ \dot{C}H \\ \dot{C}OOH \end{array} + ClK$$

Die Thatsache, dass der Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern die Reactionen der Seitenkette oft wesentlich modificirt, ist übrigens meines Wissens nicht mehr neu.

So erhielt C. Müller[1]) aus Para- und Orthonitrophenyldibrompropionsäure bezw. deren Ester durch Einwirkung von Wasser unter Abspaltung der Bromatome die Para- und Orthonitrozimmtsäure zurückgebildet, während bekanntlich die nicht nitrirte Phenyldibrompropionsäure bezw. deren Ester unter den gleichen Bedingungen Phenylbrommilchsäure liefert.

v. Baeyer[2]) und Drewsen und v. Baeyer[3]) und Becker konnten nach der Claisen'schen Condensation aus Ortho- bezw. Paranitrobenzaldehyd und Aceton in beiden Fällen das aldolartige Product, nämlich das Methylketon der Ortho- bezw. Paranitrophenylmilchsäure

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 212, 148.
[2]) Diese Berichte XV, 2856.
[3]) Diese Berichte XII, 1968.

isoliren, während nach Claisen[1]) aus Bittermandelöl in Aceton unter denselben Bedingungen unter Wasserabspaltung das Benzylidenaceton entsteht.

Eine ausführliche Beschreibung der bei der Condensation des *p*-Nitrobenzaldehyds mit Hippursäure erhaltenen Körper, sowie der aus dem Metanitrobenzaldehyd erhältlichen Verbindungen werde ich später der Gesellschaft vorlegen.

Dem von A. Lipp gegen meine Auffassung der Phenylglycidsäure erhobenen Einwurf geht ein anderer voran, der, wie ich glaube, weit weniger gewichtig ist.

Erlenmeyer jun. nämlich geht in einer vorläufigen Mittheilung[2]) auf die erwähnte Streitfrage über die Constitution der Glaser'schen Phenyloxyacrylsäure und meiner neuen Oxysäure ein. Derselbe hielt die von mir angenommene Structur der letzteren für nicht genügend begründet. Er spricht meine Oxysäure im Sinne der ihm von Erlenmeyer sen. überkommenen Ideen als Phenylpyrotraubensäure an und bezweifelt auch die Richtigkeit meiner Angaben über die Natur aller anderen bei dieser Gelegenheit untersuchten Körper, und zwar einzig und allein aus dem Grunde, weil er meinen Anschauungen und Auseinandersetzungen über die Constitution dieser Körper nicht beipflichten kann.

Zum Schluss endlich erwähnt er, dass es ihm gelungen sei, von meiner Oxysäure eine Phenylhydrazin-, Hydroxylamin-Verbindung und die Thiophenreaction zu erhalten.

Was, nun diese Thatsachen anlangt, so bemerke ich, dass ich eine Phenylhydrazin- und Anilin-Verbindung schon vor zwei Jahren dargestellt habe, ohne dass ich dadurch in die Versuchung gekommen wäre, die für die Oxysäure aufgestellte Constitution aufzugeben, da mir nicht entgangen ist, welcher Werth derartigen Reactionen beizulegen ist, wenn keine anderen maassgebenderen Gründe für die Aldehyd- oder Keton-Natur eines Sauerstoffatoms beigebracht werden können[3]).

Ausser dem im Vorstehenden gebrachten unwiderlegbaren Nachweis, dass die neue Oxysäure aus der Benzoylimidozimmtsäure die wahre Phenylglycidsäure und die Glaser'sche Phenyloxyacryl-β-Hydroxyzimmtsäure ist, mögen noch folgende Gründe in Erwägung gezogen werden, welche sämmtlich eine andere Deutung dieser Verhältnisse ausschliessen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2270.

[2]) Diese Berichte XIX, 2576.

[3]) Die von Erlenmeyer jun. erhobenen Einwände finden in Nachfolgendem ihre Widerlegung. Da Erlenmeyer jun. sich die Untersuchung meiner Oxysäure und der übrigen einschlägigen Verbindungen vorbehält, bemerke ich gleichzeitig ausdrücklich, dass meine Arbeiten über diese Körperklasse noch keineswegs abgeschlossen sind.

1. Die Oxysäure aus der Benzoylimidozimmtsäure zersetzt sich bei längerem Liegen an feuchter Luft; es tritt Bittermandelöl auf (leicht nachweisbar als Benzoësäure) und es entsteht eine andere noch nicht näher untersuchte Säure. Wie könnte Bittermandelöl aus der Oxysäure entstehen, wenn sie nicht Phenylglycidsäure, sondern wie Erlenmeyer meint, Phenylpyrotraubensäure wäre?

2. Die Phenylglycidsäure liefert als Zersetzungsproduct mit Salzsäure bei höherer Temperatur einen bei 171° schmelzenden Körper, der nichts anderes ist als ein polymeres Phenyläthylenoxyd.

Phenylpyrotraubensäure könnte unter diesen Umständen nur den von Erlenmeyer und Lipp erhaltenen bei 102° schmelzenden polymeren Phenyläthylaldehyd geben. [1])

3. Das Einwirkungsproduct von Ammoniak auf meine Oxysäure, welches früher nur flüchtig erwähnt und als Phenyl-Amidomilchsäure angesehen wurde, hat die Zusammensetzung C_9H_7NO und ist weiter nichts als das Anhydrid der bisher vergeblich gesuchten Imidozimmtsäure, entstanden nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CH.CH.COOH + NH_3 = C_6H_5.CH.CH.CO + 2H_2O.$$

Wie ersichtlich, ist dieser Körper der erste Repräsentant einer Klasse von theoretisch möglichen Verbindungen, in denen das Stickstoffatom mit 3 verschiedenen Kohlenstoffatomen, die unter sich zusammenhängen, verbunden ist.

Weitere Studien über diesen Körper, sowie über das bei der Condensation des Benzaldehyds mit Hippursäure immer auftretende Nebenproduct bleiben vorbehalten.

Bei der soweit gehenden Einwirkungsweise des Ammoniaks auf die Phenylglycidsäure ist es wohl verständlich, dass auch primäre Aminbasen wie Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Anilin mit der Säure in Reaction treten.

Wenn auch die durch Zersetzung der Benzoylimidozimmtsäure entstandene Oxysäure, also die wirkliche Phenylglycidsäure nicht fähig ist, die Bestandtheile von Halogenwasserstoff oder Wasser anzulagern, eine Eigenschaft, welche den bisher bekannten Glycidsäuren, wie es scheint, nicht fehlt, so deuten doch hauptsächlich zwei Umstände auf die grosse Beweglichkeit dieses glycidförmig gebundenen Sauerstoffatoms.

1. Die leichte Zersetzlichkeit der Säure beim Liegen an feuchter Luft, indem Bittermandelöl entsteht und zwar neben einem noch nicht näher untersuchten Körper.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 303.

2. Die Ueberführbarkeit der Phenylglycidsäure in Phenylpyrotraubensäure.

Behandelt man nämlich die Phenylglycidsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, so findet wie schon früher erwähnt, keine Anlagerung von Bromwasserstoff, wohl aber eine Umlagerung statt.

Nach mehrtägigem Stehen hat sich die Phenylglycidsäure völlig verändert und ich zweifle nicht mehr daran, dass die daraus auf diesem Wege erhaltene neue Säure die längst gesuchte Phenylbrenztraubensäure ist.

Die neue Säure lässt sich im Gegensatz zur Phenylglycidsäure aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in schönen Tafeln krystallisirt erhalten. Sie schmilzt um 5—6° höher als die Glycidsäure, nämlich bei 160—161°. Sie zeigt auch noch wie diese die eisengrünende Reaction. Hierdurch dürfte auch die Thiophenreaction ihre Erklärung finden.

Wiewohl ich mit der genaueren Untersuchung dieser Säure noch beschäftigt bin, glaubte ich diese Thatsache schon heute mittheilen zu müssen, hauptsächlich um mir eine ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes, nämlich der isomeren Oxysäuren der Zimmtsäure zu sichern. Dann aber glaube ich auch, dass diese Zeilen vielleicht eher als die früheren Auseinandersetzungen dazu angethan sind, die Herren Erlenmeyer sen. und jun. von der Richtigkeit meiner Anschauungen zu überzeugen.

München, den 8. December 1886.

Organisches Labor. d. techn. Hochschule.

---

663. Ad. Claus und O. Schmidt: Ueber β-Naphtol-β-disulfonsäure.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. December.)

Im Anschluss an die früheren[1]) Arbeiten, in denen für die Monosulfonsäuren der beiden Naphtole der Stellungsnachweis mittelst der Phosphorpentachloridreaction im Ganzen leicht geführt werden konnte, haben wir es unternommen, auf dem gleichen Wege der Definirung der Disulfonsäuren des β-Naphtols näher zu treten. — Für

[1]) Diese Berichte XIV, 1477 — XV, 312 — XVIII, 2924 und 3154.

unsere zunächst mit der β-Naphtol-β-disulfonsäure angestellten Versuche diente uns als Ausgangsmaterial das technische Natronsalz dieser Säure, das sogenannte *G*-Salz, von welchem uns die Firma Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M., in gewohnter liebenswürdiger Weise die nöthigen Mengen zur Verfügung stellte.

Das scharf getrocknete Natronsalz wird von Phosphorpentachlorid schon bei gelindem Erwärmen angegriffen, doch ist, um eine vollständige Umsetzung zu bewirken, schon ein mehrstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nöthig. Dabei geht die Reaction nur bis zur Bildung von β-Naphtoldisulfonchlorid vor sich. Dieses Disulfonchlorid, welches durch vorsichtiges Behandeln der Reactionsmasse mit Aether (resp. Chloroform) und Wasser in der ätherischen (resp. Chloroform-) Lösung erhalten wird, hinterbleibt nach dem Verdunsten der mit Chlorcalcium entwässerten ätherischen Lösung als ein gelbrothes bis röthlichbraunes, dickflüssiges Oel, das keine Spur von Krystallisationsfähigkeit entwickelt. Da auch durch Umsetzung desselben mit trocknem Ammoniakgas ein nicht krystallisirendes Amid, das ebenfalls ein dickes, braunes Oel ist, erhalten wird, so wurde von einer genaueren Untersuchung dieser unhandlichen Producte abgesehen. Ihre Natur liess sich genügend dadurch constatiren, dass sie beim Kochen mit Natronlauge, das Eine unter gleichzeitiger Bildung von Chlornatrium, das Andere unter Entwicklung von Ammoniak, das ursprüngliche Natronsalz wieder lieferten.

Wird das β-naphtoldisulfonsaure Natron mit mehr als 2 Molekülen Pentachlorid über 110° C. etwa bis zu 200° C. in offenen, langhalsigen Kolben erhitzt, so entstehen in vorwiegender Menge Phosphorsäureäther von ähnlicher Zusammensetzung, wie sie schon (Diese Berichte XIV, 1482) angegeben sind. Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin entstehen in grösserer Menge erst, wenn im geschlossenen Rohr auf Temperaturen über 200° C. erhitzt wird, und zwar erhält man nach unseren Erfahrungen die besten Ausbeuten, wenn Gemenge von 1 Molekül Natronsalz mit 5 Molekülen Pentachlorid etwa 8—10 Stunden lang auf 210° C. im Autoclaven erhitzt werden. Das Reactionsproduct, eine dicke, braune, halbflüssige Masse, wird direct der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, und dabei werden aus 100 Theilen Natronsalz etwa 6—8 Gewichtstheile mit Wasserdampf flüchtiger, in der Vorlage zu fast weissen Massen erstarrender Producte erhalten. Auch wenn man fertig gebildetes Disulfonchlorid mit der entsprechenden Menge (3 Moleküle) Pentachlorid erhitzt, wird keine bessere Ausbeute erhalten. — Die mit den Wasserdämpfen übergegangene Substanz, die, wie gesagt, sofort fast rein weiss erhalten wird, ist durchaus krystallinisch und zeigt zunächst den Schmelzpunkt

60—70° C. Sie besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von Dichlornaphtol und Trichlornaphtalin, dem regelmässig geringe Mengen Dichlornaphtalin und je nach Umständen wechselnde Mengen Tetrachlornaphtalin beigemischt sind. Das erstere, das Dichlornaphtalin, rührt davon her, dass in dem technischen *G*-Salz immer etwas *β*-naphtol-*β*-monosulfonsaures Natron enthalten ist, während das Tetrachlornaphtalin unzweifelhaft aus der *β*-Naphtoldisulfonsäure selbst herstammt und zwar einer weitergehenden chlorirenden Einwirkung des Phosphorpentachlorids, wie sie bei der Reactionstemperatur von 210° C. nicht auffallen kann, seine Entstehung verdankt. — Die Darstellung des Dichlornaphtols im reinen Zustand aus diesem Gemenge gelingt leicht, da diese Verbindung allein von wässrigen Alkalien aufgelöst wird. Mit grösserer Schwierigkeit ist dagegegen die Reingewinnung des Trichlornaphtalins verbunden, und um es von den begleitenden zweifach resp. vierfach gechlorten Naphtalinderivaten vollständig zu befreien, ist schon ein wenigstens zwanzigmaliges Umkrystallisiren, am besten aus Alkohol, nöthig.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene

Dichlornaphtol, $C_{10}H_5Cl_2.OH$, ist in kochendem Wasser etwas löslich und wird aus dieser Lösung in feinen, farblosen Nädelchen, die sich beim Trocknen zu einem wolligen Filz zusammenlegen, erhalten.

Aus anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether etc., in denen es sich sehr leicht löst, bleibt es nach dem Eindunsten in verharzten Massen zurück und ist daraus nicht krystallisirt zu erhalten. Bei der Sublimation setzt es sich in farblosen, feinen Nädelchen an, doch ist die Sublimation nicht auszuführen, ohne dass ein beträchtlicher Theil verkohlt. — Der Schmelzpunkt der auf die eine oder andere Weise gereinigten Krystalle ist 125° C. (uncorr.). — Eine Chlorbestimmung ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
Cl	33.24	33.33 pCt.

Das der *β*-Naphtol-*β*-disulfonsäure entsprechende

Trichlornaphtalin, $C_{10}H_5Cl_3$, ist in kaltem Alkohol nur wenig, dagegen in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig etc. sehr leicht löslich und krystallisirt aus allen diesen Lösungsmitteln und ebenso auch beim Sublmiren, in feinen, blendend weissen Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 90° C. (uncorr.) haben. — Die Analysen führten zu folgenden Resultaten:

	Gefunden	Berechnet
C	51.2	51.8 pCt.
H	2.1	2.1 »
Cl	45.65	46.0 »

Trichlornaphtaline mit dem Schmelzpunkt 90° C. finden sich in der Literatur schon 2 angegeben: Nämlich Eins erhalten von Atterberg[1]) durch Chloriren von Nitronaphtalin und Eins erhalten von Claus und Knyrim[2]) aus α-Naphtol-β-sulfonsäure durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürften diese beiden Trichlornaphtaline identisch sein; jedenfalls ist für das zweite durch seine Oxydation zu α-Dichlornaphtochinon von uns[2]) die Constitution α_1-β_1-β_2 nachgewiesen, und ebenso sicher ist nach den folgenden Oxydationsreactionen, die wir mit dem aus der β-Naphtol-β-disulfonsäure erhaltenen, oben beschriebenen Trichlornaphtalin ausgeführt haben, dieses von jenem verschieden.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.16 im geschlossenen Rohr auf 210° C. wird das neue Trichlornaphtalin leicht oxydirt. Nach etwa 6—8stündigem Erhitzen ist eine auch nach dem Erkalten klar bleibende Lösung erzielt, aus der durch Eindampfen sowohl, wie auch durch Ausschütteln mit Aether und Eindunsten dieser Lösung eine Säure von der Zusammensetzung einer

Dichlorphtalsäure: $C_8H_4Cl_2O_4$, gewonnen wird, welche bis jetzt auf keine Weise in feste, krystallisirte Form übergeführt werden konnte. Auch als aus dem Bleisalz durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die zuverlässig ganz reine Säure dargestellt war, bildete sie immer dieselbe hellgelbe, halbflüssige Masse von honigartiger Consistenz, die keine Spur von Krystallisationstendenz entwickelt. Auch die Hoffnung, durch Sublimation etwa zu einem krystallisirten Anhydrid gelangen zu können, erwies sich nicht zutreffend. Die Säure sublimirt, das Sublimat setzt sich aber immer wieder in Form solcher nach dem Erkalten noch halbflüssig, weich bleibender Tropfen ab. — Wegen der unhandlichen Eigenschaften haben wir vor der Hand von analytischen Untersuchungen der freien Säure abgesehen und nur die Salze analysirt.

Das Kalium- und das Natriumsalz der Dichlorphtalsäure sind in Wasser ausserordentlich leicht löslich und hinterbleiben beim Eindunsten der wässerigen Lösungen als hellgelbe Massen von harzartiger Consistenz, die auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden können.

Das Baryumsalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und krystallisirt gleichfalls nicht. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch Alkohol in Form von Flocken gefällt. Beim Erwärmen löst sich diese Fällung in der alkoholischen Flüssigkeit wohl auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder in Flocken aus, die nach dem

---

[1]) Diese Berichte IX, 926.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2927.

Filtriren zu einem spröden Harz zusammentrocknen. — Eine Baryumbestimmung dieses Salzes führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_2Cl_2O_4Ba$
Ba	36.7	37.03 pCt.

Das Bleisalz: $C_8H_2Cl_2O_4Pb$, stellt ein weisses, voluminöses, in Wasser fast vollkommen unlösliches Pulver dar; es wird daher am besten durch doppelte Umsetzung aus den löslichen Salzen erhalten, und wenn man die Fällung mit Bleiacetat fractionirt ausführt, so hat man in der Darstellung dieses Salzes zugleich ein bequemes Mittel zur Reinigung der Säure. — Bei den ersten Analysen, die wir mit dem Silbersalz ausführten, hatte sich nämlich herausgestellt, dass die Dichlorphtalsäure mit nicht zu übersehenden Mengen von Monochlorphtalsäure in den meisten Fällen verunreinigt ist. Diese Verunreinigung, sowie noch eine andere, welche die gelbe Färbung bedingt, wird bei der Darstellung des Bleisalzes sehr leicht weggeschafft, wenn man dabei so verfährt, dass man zuerst beschränkte Mengen Bleisalzlösungen zutropft, so lange der entstandene Niederschlag noch eine gelbe Farbe zeigt. Wenn man dann nach dem Abfiltriren dieses Niederschlages mit Bleiacetat nicht vollständig, sondern nur etwa so weit ausfällt, dass noch $^1/_{12}$ des Salzes in Lösung bleibt, dann erhält man einen blendend weissen Niederschlag von reinem dichlorphtalsaurem Blei. Aus dem so gereinigten Salz wurde durch Schwefelwasserstoff die reine Säure abgeschieden, die dann zur Darstellung der anderen Salze diente.

Die Analyse des reinen Bleisalzes liess finden:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_2Cl_2O_4Pb$
C	21.60	21.80 pCt.
H	0.83	0.45 »
Pb	47.35	47.04 »

Das Silbersalz: $C_8H_2Cl_2O_4Ag_2$, ist im frisch gefällten Zustand ein gleichfalls rein weisser Niederschlag, der in Wasser nicht so ganz unlöslich, in heissem Wasser sogar in bemerkenswerther Menge löslich ist, und sich am Licht bald violett und schwarz färbt. Bei den ersten Verbrennungen, welche zur Feststellung der Formel der Säure mit diesem Salz, das aus der direct gewonnenen, nicht weiter gereinigten Säure dargestellt war, ausgeführt wurden, ergaben sich folgende, die Anwesenheit einer Monochlorphtalsäure documentirende Resultate:

	Gefunden		Ber. für $C_8H_2Cl_2O_4Ag_2$
	I.	II.	
C	21.77	21.91	21.38 pCt.
H	0.75	0.72	0.44 »
Ag	49.00	51.00	48.10 »
Cl	14.2		15.81 »

Bei den mit dem reinen Silbersalz ausgeführten Bestimmungen ergab sich als Mittel aus 5 Silberbestimmungen: 48.35 pCt. Ag; eine Chlorbestimmung liess finden: 16.08 pCt. Cl.

Die weitere Untersuchung dieser Dichlorphtalsäure wird fortgesetzt.

Durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird unser Trichlornaphtalin im Ganzen ziemlich leicht angegriffen, dennoch gelingt es nicht, eine glatte, einfache Oxydation zu erzielen. Nach unseren Erfahrungen wird nämlich in erster Phase ein Naphtochinon, und zwar ein Trichlornaphtochinon, gebildet, dieses aber wird mindestens ebenso leicht zu einer Chlorphtalsäure weiter oxydirt, als es selbst aus dem Trichlornaphtalin durch Oxydation entsteht. Wendet man daher die für den letzteren Vorgang sich berechnende Menge von Oxydationsmittel an, so bleibt ein Theil des Trichlornaphtalins unverändert; will man aber alles Trichlornaphtalin oxydiren, so ist, um dieses zu erreichen, eine so bedeutende Menge Chromsäure mehr nöthig, dass fast nur Säure gebildet wird und sehr geringe Mengen Trichlorchinon unoxydirt bleiben. — Die beste Ausbeute an Trichlor-α-naphtochinon erhält man nach unseren Versuchen, wenn man das Trichlornaphtalin gerade mit der sich für seine Ueberführung in Chinon berechnenden Menge Chromsäure in möglichst concentrirter Eisessiglösung möglichst rasch zur Umsetzung bringt. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten reingrünen Lösung fällt dann ein reichlicher, eidottergelber, klumpiger Niederschlag, der ein Gemenge von Trichlornaphtalin und Trichlornaphtochinon ist. In der verdünnten Essigsäure findet sich eine gechlorte Phtalsäure vor, die wir noch nicht weiter untersucht haben.

Das auf die beschriebene Weise gebildete Trichlor-α-naphtochinon von dem Trichlornaphtalin zu trennen und in reinem Zustand darzustellen, ist uns bis jetzt nicht gelungen. Wir haben kein Lösungsmittel auffinden können, gegen welches sich beide Substanzen nicht ganz gleich verhielten, aus dem sie nicht beide zusammen auskrystallisirten, und ebensowenig ist eine Trennung durch fractionirte Sublimation zu erreichen. Die Eigenschaften des Trichlor-α-naphtochinons können wir daher nicht näher angeben, und seine Zusammensetzung haben wir nur auf indirectem Wege nachweisen können, indem wir es durch einfache Umsetzungen in Derivate übergeführt haben, die sich vom Trichlornaphtalin trennen lassen.

Behandelt man das oben beschriebene gelbe Reactionsproduct mit verdünnter alkoholischer Natronlösung, so löst es sich mit intensivrother Farbe auf. Dampft man diese Lösung auf dem Wasserbad sodann zur Trockne und extrahirt den Rückstand mit Wasser, so bleibt reines Trichlornaphtalin zurück, während ein rothes

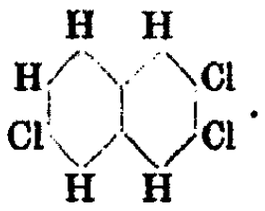
Kalisalz, gebildetes Chlorkalium und das überschüssige Kalihydrat in die wässrige Lösung gehen. Auf Zusatz von Säure im geringen Ueberschuss fällt aus dieser wässrigen Lösung ein gelbbrauner, flockiger Niederschlag, der sich in Alkalien wieder mit rother Farbe löst und alle die charakteristischen Eigenschaften eines gechlorten Oxy-α-naphtochinons besitzt. In der beschriebenen Weise dargestellt, ist das Oxychinon jedoch noch durchaus nicht rein, vielmehr hängt ihm ein harziges Product an, das seine Krystallisation zu verhindern scheint und nur schwierig, wenigstens bei so geringen Mengen, als uns bis jetzt zu Gebote standen, zu entfernen ist. Am besten scheint das noch zu gelingen, wenn man eine recht verdünnte wässerige Lösung des rothen Kalisalzes heiss mit Salzsäure fällt. Es scheiden sich dann alle Verunreinigungen allerdings mit einem guten Theil des Oxychinons aus, während ein kleiner Theil des letzteren in Lösung bleibt, der nach dem Abfiltriren des Niederschlages durch Schütteln der Lösung mit Aether aufgenommen werden kann und beim Eindunsten dieser ätherischen Lösung in kleinen, gelben Krystallnädelchen krystallisirt erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 185° C. (uncorr.) und sublimiren nur schwierig, unter ziemlich bedeutender Zersetzung, zu kleinen Kryställchen, die denselben Schmelzpunkt zeigen.

Besser und glatter lässt sich das Anilidderivat des Chinons im reinen Zustand erhalten. Trägt man in die alkoholische Lösung des Gemenges von Trichlornaphtalin und Trichlornaphtochinon Anilin ein und erwärmt, so färbt sich die Lösung alsbald dunkelroth und lässt, wenn nicht zuviel Alkohol genommen ist, nach einigem Kochen prachtvoll rothviolette Krystallblättchen, die einen eigenen metallischen Glanz besitzen, fallen. Beim Erkalten nach beendeter Reaction scheiden sich dann von diesen Krystallen noch mehr aus, während das Trichlornaphtalin in der alkoholischen Lösung neben salzsaurem Anilin gelöst bleibt. — Das erhaltene Anilid wird durch Umkrystallisiren am besten aus Eisessig gereinigt. Nach den unten folgenden Analysen ist es ein:

Dichlornaphtochinonanilid, $C_{10}H_3Cl_2O_2 . NH . C_6H_5$. In Aether, wie in Wasser ist es fast unlöslich, auch in Alkohol ist es schwer löslich, so dass es durch dieses Lösungsmittel leicht vom Trichlornaphtalin getrennt werden kann. Es sublimirt ziemlich schwer, bildet aber auch bei der Sublimation dieselben charakteristischen, dunkelrothvioletten Krystallblättchen, welche bei 228° C. (uncorr.) schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_9Cl_2NO_2$
C	59.76	60.2 pCt.
H	2.91	2.8 »
N	4.38	4.5 »
Cl	23.01	22.4 »

Da dieses Anilid aus dem Chinon nachgewiesener Maassen [1]) durch Austausch von einem Chloratom gegen den Anilinrest gebildet wird, so beweist die Bestimmung dieses Anilides als eines Dichlornaphtochinonanilids, dass das ihm zu Grunde liegende Chinon selbst ein Trichlornaphtochinon sein muss, und dass es also aus dem Trichlornaphtalin, ohne dass bei der Oxydation ein Chloratom eliminirt wird, entsteht. — Da nun nach den bis heute ausnahmslos gemachten Erfahrungen immer, wenn ein Halogenatom am Naphtalinkern in α-Stellung steht, bei der Oxydation zu α-Naphtochinon dieses Halogenatom aboxydirt wird, so folgt für unser Trichlornaphtalin daraus, dass es ohne Chlorabspaltung zu Trichlornaphtochinon oxydirt wird, der Schluss [2]), dass in ihm kein Chloratom in α-Stellung steht, dass ihm also die Stellung β_1-β_2-β zukommt, entsprechend dem folgenden Schema:



Für das Dichlornaphtol und die dem Trichlornaphtalin zu Grunde liegende β-Naphtol-β-disulfonsäure ist damit selbstverständlich die Ortsbestimmung nicht in gleicher Weise erschöpfend ausgeführt; denn nach den bisher erhaltenen Resultaten bleibt es immerhin noch zweifelhaft, ob ein Chloratom resp. eine Sulfongruppe auf derselben Seite des Naphtylkerns steht, auf welcher der Hydroxylrest angelagert ist, oder ob beide Chloratome, resp. beide Sulfongruppen auf der andern Seite des Naphtalinkernes sich befinden. Durch ein eingehendes Studium, namentlich der Oxydationsproducte des Dichlornaphtols, für welches eben das nöthige Material beschafft wird, hoffe ich auch diese Fragen zur definitiven Entscheidung zu bringen.

[1]) Bei einer quantitativen Bestimmung des als Salzsäure abgeschiedenen Chlors wurden für die Umstände, insofern die Menge des umgesetzten Chinons aus der Differenz der angewendeten Substanz — dem Trichlornaphtalin — indirect bestimmt werden musste, genügend genaue Resultate erhalten.

[2]) Nach demselben Prinzip hatte ich (diese Berichte XVIII, 3074) für das sogenannte ε-Dichlornaphtalin aus seiner Oxydation zu einem Dichlornaphtochinon die β-β-Stellung der beiden Chloratome abgeleitet. Herr Alfred Rée hat (diese Berichte XVIII, 3359) die Ansicht geäussert, dass dieser Schluss nur für dasjenige Chloratom beweisend sei, welches sich an demselben Kern mit den beiden Sauerstoffatomen befindet, während für das andere Chloratom die Stellung unentschieden sei. — Er hatte wohl meine Argumentation nicht richtig verstanden. —

Freiburg i./Br., im December 1886.

664. Ad. Claus und P. Feist: Ueber α-Naphtylmethylketon.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 15. December.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte findet sich S. 2898 in einer Mittheilung von Pampel und Schmidt über aromatische Ketone auch ein Naphthylmethylketon mit einigen Derivaten erwähnt; da wir schon seit längerer Zeit mit einer Untersuchung über offenbar die gleiche Verbindung beschäftigt sind, so scheint es uns, auch wenn unsere Versuche eine andere Richtung verfolgen, doch geboten, eine kurze Mittheilung über dieselben und die bis jetzt erhaltenen Resultate zu geben. —

Das Keton haben wir nach der üblichen Methode in der Weise dargestellt, dass zu Aluminiumchlorid, welches mit Schwefelkohlenstoff übergossen war, nach und nach das Gemenge von berechneten Mengen Acetylchlorid und Naphtalin zugegeben wurde. Unter diesen Umständen entsteht wesentlich nur ein Keton [1]), und dieses ist, wie seine Oxydation zu α-Naphtoësäure, die unten noch näher angegeben werden soll, beweist:

α-Naphtylmethylketon. Dasselbe ist im frisch destillirten Zustand eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit, die fast keinen Geruch besitzt und von 295—297° (uncorr.) destillirt. Durch Abkühlen unter 0° C. erstarrt das Oel, und die in der Kälte abgepresste feste Masse schmilzt bei 34° C. (uncorr.). In Wasser unlöslich, ist das Keton in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. leicht löslich.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7 . CO . CH_3$
C	84.51	84.71 pCt.
H	5.92	5.88 »

Zur Charakterisirung des Ketons haben wir das Hydroxylamin- und das Hydrazin-Derivat dargestellt: für beide haben wir von den Angaben Pampel und Schmidt's abweichende Schmelzpunkte gefunden.

Das α-Naphtylacetoxim: $C_{10}H_7 . C . CH_3 . NOH$, ist eine aus Alkohol schön krystallisirende Verbindung, deren Schmelzpunkt 145° (uncorr.) ist.

Eine Stickstoffbestimmung führte zu folgendem Ergebniss:

	Gefunden	Berechnet
N	8.01	7.57 pCt.

[1]) Wenn wirklich noch ein zweites Keton gebildet wird, so geschieht das nur in so geringen Mengen, dass dieselben bei den Reinigungsprocessen verschwinden.

Das α-Naphtylmethylketophenylhydrazin: $C_{10}H_7.C.CH_3.N_2H.C_6H_5$, bildet, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, schwach gelbroth gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 173° (uncorr.) bestimmt wurde.

	Gefunden	Berechnet
N	10.93	10.77 pCt.

Die Aufgabe, welche wir unseren Untersuchungen gestellt hatten, war die, zu entscheiden, ob das α-Naphtylmethylketon zu denjenigen gemischten Ketonen gehört, welche direct zu der entsprechenden α-Ketoncarbonsäure oxydirt werden können. In der That ist das der Fall, und es gelingt, genau entsprechend den früheren Versuchen über die Oxydation des Paraxylylmethylketons u. s. w., die Darstellung der:

α-Naphtylglyoxylsäure, (α-Naphtoylameisensäure): $\alpha C_{10}H_7.CO.CO_2H$, wenn man das α-Naphtylmethylketon in der Kälte mit der verdünnten wässrigen Lösung derjenigen Menge Kaliumpermagnats behandelt, welche sich als für die Ueberführung der Methylgruppe in die Carboxylgruppe nöthig berechnet. — Die Säure ist ein dickflüssiges Oel, das beim Abkühlen, jedoch nur sehr schwer und allmählich, zu erstarren scheint, in Wasser wenig, dagegen in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Sie charakterisirt sich durch ihre verhältnissmässig geringe Beständigkeit als α-Ketoncarbonsäure und wird durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure, ebenso wie beim Behandeln mit Permanganat in der Wärme leicht zu α-Naphtoësäure und Kohlensäure oxydirt. Die gleichen Producte werden natürlich direct auch aus dem Keton selbst durch die gleichen Oxydationsreactionen erzeugt. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene α-Naphtoësäure erwies sich sofort als rein und zeigte den constanten Schmelzpunkt 160° C. (uncorr.); und damit ist auf das evidenteste der Beweis geliefert, dass unser Keton ein reines α-Naphtylderivat ist.

Von Salzen der α-Naphtoylameisensäure haben wir die folgenden bis jetzt genauer untersucht.

Das Calciumsalz ist leicht löslich in Wasser und zwar ziemlich gleich löslich in heissem, wie in kaltem Wasser; es bildet Krystallkrusten, welche $4^1/_2$ Mol. Wasser enthalten:

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_7O_3)_2.Ca + 4^1/_2H_2O$
H_2O	15.31	15.6 pCt.
Ca	7.56	7.71 »

Das Baryumsalz ist dem Calciumsalz in allen Stücken sehr ähnlich und enthält gleichfalls $4^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_7O_3)_2.Ba + 4^1/_2H_2O$
H_2O	12.75	13.14 pCt.
Ba	22.16	22.24 »

Das Silbersalz ist ein weisser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag, der sich am Licht und beim Trocknen braun färbt.

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_7O_3Ag$
Ag	35.28	35.18 pCt.

Die α-Naphtylglyoxylsäure ist schon früher von Bössneck[1]) aus dem α-Naphtoylcyanid dargestellt worden, und von diesem Forscher wird der Schmelzpunkt der erstarrten Säure — aus der ätherischen Lösung hinterblieb sie auch als Oel — zu 113.5° C. angegeben. Da es eine wiederholt von uns gemachte Beobachtung ist, dass die durch Oxydation aus den entsprechenden Ketonen dargestellten Säuren zuerst, ehe sie durch wiederholtes Ueberführen in Salze einer gewissen Reinigung unterworfen sind, nur sehr schwer und langsam aus dem ölförmigen Zustand erstarren, so ist zu erwarten, dass unsere Säure auch in dieser Eigenschaft mit dem Präparat von Bössneck Uebereinstimmung zeigen wird. Nähere Angaben über die Salze liegen von Bössneck unseres Wissens nicht vor.

Schliesslich sei erwähnt, dass wir soeben auch mit der Darstellung des Naphtyläthylketons und der Naphtylbutylketone beschäftigt sind, deren Oxydation nach den in der folgenden Notiz mitgetheilten Beobachtungen gleichfalls von Interesse werden dürfte.

Freiburg i. Br., im December 1886.

---

665. Ad. Claus und E. Fickert: Ueber *p*-Xylyläthylketon und seine Oxydation zu *o*-*m*-Dimethylbenzoylessigsäure.

(Mitgetheilt von A. Claus.)

(Eingegangen am 15. December.)

Nachdem wir durch eine Reihe von Untersuchungen[2]) festgestellt haben, dass die directe Oxydation von alkylirten Acetophenonen zu den entsprechenden α-Ketoncarbonsäuren dann möglich ist, wenn an dem Benzolkern ein Alkylrest eine bestimmte, nämlich die Orthostellung zur Ketonbindung einnimmt, lag der Gedanke nahe, dass wohl auch in andern gemischten fettaromatischen Ketonen mit kohlenstoffreicheren Alkylen diese letzteren durch die Gegenwart von in Orthostellung

---

[1]) Diese Berichte XV, 3064 und XVI, 641.

[2]) Diese Berichte XIX, 231.

zur Ketonbindung am Benzolkern gestellten Seitenketten in gleicher Weise oxydirbar würden. — In der That hat der Versuch diese Erwartung bestätigt; wenigstens haben wir auf diese Weise aus entsprechend zusammengesetzten aromatischen Aethyl- und Propylketonen β-Ketoncarbonsäuren und γ-Ketoncarbonsäuren darstellen können. — Für heute beschränken wir uns darauf, kurz über die aus dem p-Xylyläthylketon erhaltene β-Ketoncarbonsäure zu berichten.

Das p-Xylyläthylketon: $(CH_3)_2 . C_6H_3 . CO . C_2H_5$, auf die gewöhnliche Weise aus p-Xylol und Propionylchlorid dargestellt, ist eine farblose, das Licht stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch und scharf bitterem Geschmack, leichter als Wasser und bei 237—238° C. (uncorr.) constant siedend. — Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	81.47	81.49 pCt.
H	8.91	8.64 »

Zur Oxydation behufs Gewinnung der Ketonsäure ist es nöthig, das Kaliumpermanganat in möglichst verdünnter Lösung zur Einwirkung zu bringen. Am besten haben wir es gefunden, 16 g des Ketons mit 4 Litern Wasser in einen geräumigen Kolben zu geben und diesem Gemisch unter beständigem Umschütteln in kleinen Portionen 31.6 g Permanganat (entsprechend 3 Atomen Sauerstoff auf 1 Molekül Keton) hinzuzufügen. Auch unter diesen Umständen wird stets ein Theil des Ketons weiter oxydirt zu Xylylcarbonsäure, während ein anderer Theil natürlich unverändert bleibt, allein es scheint überhaupt nicht möglich zu sein, einen ganz glatten Verlauf der Reaction zu erzielen, und, wie gesagt, gewinnt man nach unsern Erfahrungen unter den angegebenen Bedingungen die relativ beste Ausbeute. Das Gemenge beider Säuren, das man nach dem Entfernen des unverändert gebliebenen Ketons aus der alkalischen Reactionsflüssigkeit durch Uebersäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether in der ätherischen Lösung erhält, wird am einfachsten durch Darstellung der Barytsalze getrennt: das ketonsaure Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt zuerst in schönen, grossen, glasglänzenden, prismatischen Säulen aus:

Die p-Xylyl-β-ketonsäure, oder besser o-m-Dimethylbenzoylessigsäure: $(CH_3)_2 . C_6H_3 . CO . CH_2 . CO_2H$, ist in Wasser und Petroläther nur wenig, dagegen in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich. Man erhält sie am besten krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther; sie krystallisirt daraus in meist büschelförmig zusammengelagerten grossen Nadeln, welche bei 132° C. (uncorr.) schmelzen.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{19}O_3$
C	68.73	68.75 pCt.
H	6.80	6.25 »

Das Natriumsalz: $C_{11}H_{11}O_3 . Na + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt erst aus der stark concentrirten Lösung in undeutlichen Krusten. — Die Wasserbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet
H_2O	7.87	7.76 pCt.

Das Calciumsalz: $(C_{11}H_{11}O_3)_2 . Ca + 2^1/_2 H_2O$, ist in kaltem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung in farblosen Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_3)_2 . Ca + 2^1/_2 H_2O$
H_2O	12.99	12.9 pCt.

Die Calciumbestimmung des entwässerten Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_3)_2 . Ca$
Ca	9.91	9.50 pCt.

Das Baryumsalz: $(C_{11}H_{11}O_3)_2 . Ba + 4H_2O$, ist gleichfalls in kaltem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt, wie gesagt, in glänzenden, platten, meist säulenförmigen Prismen. — Die Krystallwasserbestimmung hatte folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_3)_2 . Ba + 4H_2O$
H_2O	12.54	12.12 pCt.

Das entwässerte Salz liess finden:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{11}O_3)_2 . Ba$
Ba	26.7	26.4 pCt.

Das Silbersalz: $C_{11}H_{11}O_3Ag$, ist ein weisser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag, der sich am Licht bald braun färbt. Er enthält kein Krystallwasser. Seine Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	44.28	44.15 pCt.
H	3.73	3.68 »
Ag	36.32	36.12 »

Die Untersuchungen nicht nur über diese Säure und ihre Derivate, sondern auch allgemein in dem zu Beginn dieser Notiz angedeuteten Sinne werden ununterbrochen fortgesetzt. Von besonderem Interesse versprechen dabei die aus den γ-Ketoncarbonsäuren durch Reduction entstehenden Lactone zu werden.

Freiburg i. Br., December 1886.

666. Rud. Weber: Ueber Verbindungen von seleniger und arseniger Säure mit Schwefelsäure-Anhydrit, sowie über dessen Isolirung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn A. W. Hofmann.)

Im Anschlusse an meine früheren Untersuchungen über Schwefelsäure-Anhydrit und dessen Verbindungen[1]) theile ich Folgendes mit.

A. Selenigesäure und Schwefelsäure-Anhydrit.

Trockene Selenigesäure verbindet sich leicht mit Schwefelsäure-Anhydrit, wenn beide Körper in einer abgeschmolzenen Glasröhre gelinde erwärmt werden. Ein Ueberschuss von Anhydrit nimmt die entstandene Verbindung leicht auf, und durch gelindes, vorsichtiges Erwärmen über den Siedepunkt des Anhydrits lässt sich der ungebundene Theil leicht davon abdestilliren.

Zur Darstellung der Verbindung wählte ich eine an dem einen Ende zugeschmolzene, knieförmig gebogene Glasröhre von 5 bis 8 mm Weite, goss sorgfältig rectificirtes Anhydrit hinein, schmolz sodann zu und trieb durch gelindes Erwärmen reinstes Anhydrit in den anderen Schenkel über.

Nachdem durch Abkühlen das destillirte Anhydrit zum Erstarren gebracht war, sprengte ich den unteren Theil des Rohrschenkels, aus welchem destillirt worden, und der Partikel unreinen, hydratischen Rückstandes enthielt, ab. Nun schüttete ich trockene, gewogene Selenigesäure hinzu und zog das offene Rohrende zu einer nach unten gekrümmten Spitze aus.

Durch Erwärmung des Rohres in einem Wasserbade schmolzen beide Körper leicht zusammen. Den für die Bildung des Körpers erforderlichen Ueberschuss des Anhydrits entfernte ich in der Weise, dass ich die Spitze des leeren Schenkels abbrach und den anderen Schenkel während einer Dauer von 15 bis 20 Minuten in einem Wasserbade auf 60—70° erwärmte. Ich fing das abtropfende Anhydrit in einem Gläschen auf, das mit einem über die Spitze geschobenen Kork angeschlossen war. Wenn nichts mehr abdestillirte, entfernte ich mittelst einer Flamme die am leeren Glasschenkel anhaftenden Anhydrittheile und wog nun das mit einer Kappe verschlossene Knierohr. Durch Auflösen der Verbindung und Rückwägen des Rohres lässt sich die Zusammensetzung des Körpers ermitteln, welche sich durch folgende Zahlen ausdrückt:

Angew. Seleniges.	Verbindung.	Sel. Säure in pCt.
0.997	1.730	57.63
0.625	1.090	57.34

[1]) Pogg. Ann. 159 S. 313.

Diese Zahlen, führen zu der Formel

$$SeO_2 + 1SO_3,$$

welche erfordert:

SeO_2	57.98 pCt.
SO_3	42.02 »

Die so erhaltene Verbindung ist leicht schmelzbar und bildet beim Erstarren sehr schöne Krystalle. Sie wird durch stärkeres Erhitzen schon bei 100° zersetzt; Anhydrit verflüchtigt sich dabei. Durch Wasser wird sie unter heftiger Reaction zerlegt.

B. Arsenige Säure und Schwefelsäure-Anhydrit.

Wenn man dem obigen Verfahren analog bei Anwendung von arseniger Säure operirt, indem man letztere pulverförmig in den offenen Schenkel des Anhydrit enthaltenden Knierohrs einträgt, so erhält man beim Erwärmen leicht die mit einem Ueberschusse des Anhydrits noch vermischte Verbindung. Durch Erwärmen des besetzten Schenkels im Wasserbade lässt sich überschüssiges Anhydrit (das man wieder aus der Rohrspitze in ein Glasröhrchen abtropfen lässt) entfernen.

Je nach dem Grade der Erwärmung lassen sich hierdurch zwei Verbindungen isoliren; erwärmt man nämlich nur auf etwa 60°, solange bis nichts mehr übergeht, so resultirt eine bestimmte, an Anhydrit reichere Verbindung (a), welche durch Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Schwefelsäureanhydrit, in die zweite (b) übergeht.

a) Folgendes sind die analytischen Data bezüglich der bei 60° resultirenden Verbindung.

arsenige Säure	Verbindung	arsenige Säure in pCt.
1.583	5.228	30.27
0.467	2.230	29.01
1.320	4.525	29.17

Diese Werthe führen zu der Formel

$$As_2O_3 + 6SO_3,$$

welche erfordert

As_2O_3	29.21 pCt.
SO_3	70.79 »

b) Beim Erhitzen des Rohres auf 100° entsteht die gleichfalls stabile, weniger Anhydrit enthaltende Verbindung, deren Zusammensetzung aus den analytischen Daten:

arsenige Säure	Verbindung	arsenige Säure in pCt.
0.631	1.436	44.00
1.320	2.924	45.14

sich ergiebt, welche zu der Formel

$$As_2O_3 + 3SO_3$$

führen. Sie erfordert

As_2O_3	45.19 pCt.
SO_3	54.81 »

Diese Körper haben eine durchaus andere Zusammensetzung als die von Reich 1863 in den Ofenkanälen der Freiberger Hüttenwerke aufgefundene Verbindung von

$$1\,As_2O_3 + 1\,SO_3.$$

C. Isolirung des Anhydrits.

Vor längeren Jahren habe ich eine Versuchsreihe publicirt, welche darauf abzielte zu ermitteln, ob verschiedene, allotropische Modificationen des reinen Anhydrits bestehen, oder ob nicht sehr geringe Beimischungen von Hydrat auf die physikalischen Eigenschaften, auf die Schmelzbarkeit dieses merkwürdigen Körpers influiren.[1]) Ich habe damals schon gezeigt, wie durch höchst vorsichtig geleitete Destillation des sorgfältigst vorgereinigten Anhydrits (in einer zugeschmolzenen knieförmigen Glasröhre) dasselbe unter den günstigsten Operationsumständen als eine tropfbare Flüssigkeit zu erhalten ist, welche erst bei ca. 15° erstarrt und dann zu einer ätherartigen Flüssigkeit wieder aufthaut, während bei geringeren Vorsichtsmassregeln, z. B. bei etwas höherer Destillationstemperatur, Producte erhalten werden, aus denen sich nach dem Abkühlen, sowie beim längeren Aufbewahren, Partieen des weissen, nicht schmelzenden Körpers abscheiden. Ich habe solche Präparate seit mehr denn 8 Jahren aufbewahrt; sie haben den beschriebenen Zustand behalten.

Auf Grund dieser Beobachtungen sprach ich schon damals die Ansicht aus, dass das durchaus reine Anhydrit durch Erkalten, sowie durch Aufbewahren keine Modification seines physikalischen Zustandes, keine Aenderung seines Schmelzpunktes erfährt. Ich habe aber damals bereits ausdrücklich betont, dass schon minimale Quantitäten von Hydrat, wie eben bemerkt, Anlass dazu geben, dass in solchem verflüssigten Anhydrit nach dem Erstarren, zunehmend mit der Zeitdauer, solche unschmelzbaren Partikel sich absetzen, dass sogar bei mehr Hydrat die ganze Masse zu einem porzellanartigen Körper sich gestalten kann. Schon die beim Abschmelzen der Röhren eindringende Feuchtigkeit bedingt solche Erscheinungen.

Ich habe zur Darstellung eines flüssig bleibenden Anhydrits ein knieförmiges Glasrohr verwendet, in dessen einen Schenkel ich sorgfältigst rectificirtes Anhydrit brachte und durch höchst vorsichtig geleitete Destillation bei 50 — 55° nun jenes ätherartig flüssige Destillat erhalten konnte, das sich jahrelang ohne Veränderung aufbewahren, nach dem Erstarren wieder klar wiederaufthauen und die Bildung von Modificationsproducten nicht erkennen liess. Als selbst das Rohr in einem Kohlensäurebade längere Zeit erkaltet wurde, zu welchen Versuchen Herr Dr. Kunheim freundlichst mir Gelegenheit gab, zeigte

[1]) Pogg. Ann. 139, S. 480.

sich keinerlei auf die Bildung von Modificationen deutende Veränderung. Desgleichen blieb beim Erhitzen auf 110° der Molekularzustand unverändert. Dagegen wird, wie bemerkt, durch Feuchtigkeitsspuren dieser Einfluss geübt. So erstarrt auch das reine Anhydrit, wenn man es in den anderen, die hydratischen Rückstände enthaltenden Destillationsschenkel zurückgiesst. Deshalb bietet dann auch das Abschmelzen Schwierigkeit, zumal das so flüchtige Anhydrit die Röhre dabei leicht aufbläst. Durch Einschaltung enger, unter 1 mm weiter, dickwandiger Zwischenstücke, die sich beim Abschmelzen leichter schliessen, vermindert man diese Gefahr. So gelang es, als vor ca. 2 Jahren Herr Dr. Schüler mich mit seiner Mitwirkung erfreute, ein Präparat herzustellen, das nur geringe Mengen jener flockigen Masse suspendirt enthält.

Bei diesen vielfach wiederholten Arbeiten nahm ich mehrfach wahr, dass an der Schmelzstelle die Bildung eigenthümlicher Krystallmassen, und zwar namentlich bei den schlechten, mit Alkali übersetzten Gläsern sich vollzieht.

Es scheint einerseits eine solche leicht schmelzbare Glaswandung nicht den nöthigen Abschluss zu gewähren; auch ein Angriff der an Alkali überreichen Glassubstanz scheint sich zu vollziehen. Hierauf deuten die eigenartigen, ich glaube, dem gewöhnlichen Anhydrit doch fremdartigen Krystallbildungen. Ich vermuthe, dass sich die achtfach übersauren Alkalisalze, wie ich sie zuerst aufgefunden und vor 2 Jahren in diesen Berichten beschrieben habe, entstehen. Auch mögen sich eigenthümliche Silikatverbindungen bilden. Ich behalte es mir ausdrücklich vor, dieses von mir beobachtete Verhältniss zum Gegenstande einer eingehenden Untersuchung zu machen.

Von grosser Wichtigkeit für das Gelingen zur Darstellung obigen reinsten Anhydritpräparats ist die möglichste Reinheit des Destillationsmaterials. Kleine Mengen von Anhydrid erhöhen nämlich bedeutend seinen Siedepunkt, und in den heisseren Dämpfen verdunsten dann auch die schädigenden Mengen des Hydrats.

Ich betone, dass einer der Hauptfactoren für das Gelingen überhaupt die möglichste Reinheit des Vorproductes ist.

Ich habe nun, um das Material vorzubereiten, das Anhydrid höchst sorgfältig fractionirt destillirt, habe nur die flüchtigsten Destillationsproducte in das Knierohr gebracht; aber beim Eingiessen zieht es leider immerhin leicht schädigende Feuchtigkeit an. Diese Umstände leiteten mich auf den Gedanken, zur Bindung der Hydratresidua hydratbindende Agentien in das Destillationsrohr gleichzeitig einzuschmelzen.

Ich versuchte zuerst geschmolzene Borsäure, auch trockene Alkalisulfate ohne Erfolg; dann ging ich zu dem Phosphorsäureanhydrit über, mit welchem es mir früher schon gelungen ist, das Anhydrit der

Salpetersäure aus deren Monohydrat auszuscheiden, das, wie bekannt, auch Schwefelsäurehydrat zerlegt.

Phosphorsäureanhydrid hat nun bereits Schultz-Sellack[1]) bei seinen Arbeiten benutzt, hat die Anhydritdämpfe damit in Berührung gebracht. Seinen Arbeiten über die Modificationen liegt ein solches Product zu Grunde.

Es erschien mir, als sei diese Art der Wirkung eine nicht ausreichende, vielmehr erachtete ich es für geboten, dass die Phosphorsäure während längerer Zeit auf das verflüssigte Anhydrid einwirkt. Ich schmolz die Phosphorsäure in das Destillationsrohr mit ein, brachte sie umhüllt von einem dünnen, offenen Glasrohr, auch von Platinblech, am einfachsten aber in Gestalt von Presscylinderchen ein, die sich durch Eindrücken des Phosphorsäureanhydrid in Glasröhrchen, dann durch Ausstossen bilden. Ich legte dabei den offenen Schenkel des Destillationsrohres horizontal, schmolz in dieser Lage die Oeffnung ab, so vorsichtig, dass nicht Phosphorsäureanhydrid an die enge Verbindungsröhre gelangt.

Mein Destillationsapparat setzt sich zusammen aus einem cylinderförmigen 8—10 mm weiten, unten zugeschmolzenen etwa fingerlangen Rohre, oben daran angeschlossen ein dickwandiges, etwa 1—1.5 mm weites Rohr, welches gebogen und mit dem Destillationsschenkel, den ich ca. 300 mm lang, bei 12—15 mm Weite gewählt habe, verbunden.

Ich giesse, nachdem das Rohr genügend erkaltet ist, das Anhydrid in den Destillationsschenkel auf die Phosphorsäure, stelle denselben in ein Wasserbad, lasse den oberen Theil, den späteren Behälter, herausragen, so dass übergehendes Destillat zurückfliesst, umgebe diesen Theil mit einer Papierhülle, und gebe allmählich dem Wasserbade eine Temperatur von 90—100°, die ich 6—8 Stunden erhalte. Die in dem ausserhalb des Wasserbades befindlichen Theile des Apparates condensirten Anhydritpartieen spülen die inneren Wandungen des späteren Behälters aus.

Die Menge des Hydrats wird durch die Phosphorsäure unzweifelhaft sehr, unter Umständen vielleicht auf Null reducirt, in solchen vor mehr als 2 Monaten besetzten Röhren befindet sich noch jetzt flüssiges Anhydrit über der es berührenden Phosphorsäure.

Man destillirt nun das Anhydrit im Wasserbade ab, es kann schneller und bei höherer Temperatur als das selbst sorgfältigst gereinigte Anhydrid abgetrieben werden.

Nach dem völligen Erkalten des Apparates schmilzt man das enge Zwischenrohr sorgsam, ohne Lufteinlass ab. Man hat so das reine,

---

[1]) Pogg. Ann. 139, 480.

flüssig sich erhaltende Anhydrit isolirt in einem, seine Erhaltung sichernden Einschlusse.

An einem solchen Präparate lässt sich hübsch das krystallinische Erstarren (15°), sowie das wasserklare Wiederaufthauen beobachten.

Bei der Wirkung des Phosphorsäureanhydrid auf Schwefelsäureanhydrid entsteht eine beim Erkalten des Schwefelsäureanhydrid sich abscheidende, gut krystallisirte Verbindung, welche darin schwerer als meine früheren Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids löslich, dabei so zersetzbar ist, dass sie schon beim Siedepunkte des Schwefelsäureanhydrids zerfällt. Sie ist nach der Formel $P_2O_5 + 3SO_3$ zusammengesetzt. Specielle Angaben später.

---

667. O. Hesse: Zur Kenntniss der Alkaloïde der Berberideen.

(Eingegangen am 18. December.)

Die Mittheilung, welche E. Schmidt in einer der Sitzungen der pharmaceutischen Section der Naturforscherversammlung in Berlin über Oxyacanthin machte, veranlasst mich, einen Bericht über meine Untersuchung des Oxyacanthins und eines Begleiters desselben in der Wurzel von Berberis vulgaris, den ich Berbamin genannt habe, nachstehend zu geben.

Das Berberin wird in der Berberiswurzel mindestens von vier Alkaloïden begleitet; wird die Mutterlauge vom salzsauren Berberin mit Soda niedergeschlagen, so fällt ein dunkelgefärbter Niederschlag aus, der, wie schon Wacker[1]) zeigte, an Aether Oxyacanthin abgiebt. Letzteres ist jedoch nicht das einzige Alkaloid, welches gelöst wird, sondern es sind deren mindestens drei, während ein braungefärbtes, amorphes Alkaloïd ungelöst bleibt. Die im Aether gelöste Partie habe ich zunächst in Essigsäure gelöst und diese Lösung mit Glaubersalz vermischt, wodurch das Oxyacanthin als Sulfat in seiner Hauptmenge zur Abscheidung gelangte. Aus der Mutterlauge des Sulfats wurden die in derselben noch enthaltenen Alkaloïde in ähnlicher Weise, wie vorhin angegeben, dargestellt, an Essigsäure gebunden und die jetzt an Volumen bedeutend geringere Lösung ebenfalls mit Glaubersalz ausgefällt, wodurch noch eine kleine Menge Oxyacanthinsulfat erhalten wurde. Aus der jetzt resultirenden Mutterlauge wurde nun durch Zusatz von salpetersaurem Natrium das Berbaminnitrat gefällt, in dessen Mutterlauge noch eine basische Partie ge-

[1]) Chem. Centralblatt 1861 S. 321.

löst blieb, die noch nicht näher untersucht werden konnte. Ich bemerke nur, dass wenn diese Mutterlauge mit Ammoniak übersättigt und die reichliche Fällung mit Aether ausgeschüttelt wird, dass der Aether dann beim Verdunsten einen braunen Firniss hinterlässt, der sich in Aether, Alkohol, Chloroform, Aceton und Anderem leicht löst und anscheinend unfähig ist, zu krystallisiren oder krystallisirbare Verbindungen zu bilden.

Das Oxyacanthin kann man auch, wie Wacker gethan, aus der Rohmasse in Form von Chlorhydrat abscheiden; jedoch ist in diesem Falle die völlige Reindarstellung des Alkaloïds mit ziemlichem Verlust verbunden. Das wiederholt aus kochendem Wasser umkrystallisirte Sulfat oder Chlorhydrat wurde schliesslich, in Wasser gelöst, mit Ammoniak zersetzt, wobei das Alkaloïd als voluminöse, weisse, flockige Masse ausfiel, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser an der Luft getrocknet wurde. Ist das Alkaloid rein, so färbt es sich nicht dabei; es hält jedoch etwas Wasser zurück, das bei 100° vollständig entweicht. Alsdann schmilzt es zwischen 138 und 150°; Wacker giebt den Schmelzpunkt dieses Alkaloïds zu 139° an. Aus Aether oder Alkohol lässt es sich auch in hübschen nadelförmigen Krystallen erhalten, die wasserfrei sind und je nach dem langsameren oder rascheren Erhitzen bei 208 bis 214° schmelzen. Es besitzt somit zwei Schmelzpunkte, was wohl mit der Form des Alkaloïds zusammenhängt; es löst sich auch in amorpher Gestalt leichter in Aether und Alkohol als in krystallisirter.

Für das bei 100° getrocknete Alkaloid wurden Resultate erhalten, welche von denen Wacker's etwas abweichen; sie entsprechen recht gut der Formel $C_{19}H_{21}NO_3$, welche ich auch im neuen Handwörterbuch für Chemie Bd. IV S. 987 dafür gebrauchte. Da ich jedoch in der Folge auch Werthe erzielte, die zu $C_{18}H_{19}NO_3$ stimmten, so habe ich zur Entscheidung der bezüglichen Frage noch das Chlorhydrat verbrannt, wobei sich die Formel des Oxyacanthins definitiv zu $C_{18}H_{19}NO_3$ ergab.

		Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_3$	Berechnet für $C_{19}H_{21}NO_3$	
	C	72.72	73.31	pCt.
	H	6.39	6.75	»
	N	4.71	4.50	»

	Wacker	Hesse						
	(Mittel)	A			B			
C	60.26	73.26	73.13	72.62	72.88	72.75	72.86	pCt.
H	7.53	6.87	6.80	6.63	6.96	6.71	6.66	»
N	4.51	4.52	—	—	—	—	—	»

Das Oxyacanthin löst sich kaum in Ligroïn, leicht dagegen in Steinkohlenbenzin und Chloroform. In letzterer Lösung zeigt es bei

p = 4, t = 15° $(\alpha)_D$ = + 131.6°. In Alkalien löst es sich sehr wenig; diesen Lösungen lässt es sich durch Aether vollständig entziehen. Concentrirte Salpetersäure löst es bräunlichgelb, concentrirte reine oder Molybdänsäure haltige Schwefelsäure farblos; jedoch werden letztere Lösungen später gelblich und beim Erhitzen braungelb. Aus Jodsäure scheidet es Jod ab und gleicht somit in diesem Punkte dem Morphin. Kaliumpermanganat giebt bei Anwendung des Chlorhydrats unter sofortiger Abscheidung eines braunen Manganniederschlags schliesslich viel Kohlensäure; beim Verdunsten der vom Niederschlag abfiltrirten Lösung hinterbleibt ein brauner, zäher Rückstand, der weder für sich, noch nach dem Zufügen von Säure oder Alkali, an Aether etwas abgiebt.

Das Oxyacanthin giebt mit den Säuren meist recht gut krystallisirende Salze, die, soweit bis jetzt untersucht, bei 100° wasserfrei werden.

Das salzsaure Oxyacanthin, $C_{18}H_{19}NO_3.HCl + 2H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, welche bei p = 2, t = 15° in wässriger Lösung $(\alpha)_D$ = + 163.6° zeigen. Seine concentrirte, heisse, wässrige Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid grün, sie entfärbt sich aber wieder in dem Maasse als das Salz auskrystallisirt. Mit jodsaurem Kalium giebt diese Lösung sofort dichte Abscheidung von Jod. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes gab folgende Resultate:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_{18}H_{19}NO_3,HCl$	für $C_{19}H_{21}NO_3,HCl$			
C	64.76	65.55	64.54	64.58	64.48 pCt.
H	5.99	6.38	6.37	6.45	6.43 »

Das lufttrockne Salz gab ferner bei 100° 9.43 pCt. H_2O und dann 9.29 pCt. Cl entsprechend der Formel $C_{18}H_{19}NO_3.HCl + 2H_2O$, welche 9.74 pCt H_2O und 9,36 pCt Cl verlangt.

Das Chloroplatinat, ein flockiger, gelber Niederschlag, ist nach $(C_{18}H_{19}NO_3)_2,PtCl_6H_2 + 5H_2O$ zusammengesetzt (ber. 17.80 Pt und 8.21 H_2O; gef. 7.70—7.75—8.09 H_2O und 17.61—17.57 Pt).

Das salpetersaure Oxyacanthin, $C_{18}H_{19}NO_3.NO_3H + 2H_2O$, krystallisirt in farblosen Nadeln, das neutrale Sulfat theils in kleinen Prismen $(C_{18}H_{19}NO_3)_2,SO_4H_2 + 6H_2O$, theils in mikroskopischen Blättchen, welche nur 2 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Wird Oxyacanthin mit Kalihydrat und etwas Wasser erhitzt, so schmilzt es bald zu einer braunen Masse, die auf der Kalischmelze schwimmt. Diese Masse löst sich nun sehr leicht in Wasser; sie ist die Kaliumverbindung des β-Oxyacanthins. In letzteres geht das Alkaloïd schon über, wenn dessen alkoholische Lösung mit Alkali oder Barythydrat erwärmt wird; in gleicher Weise erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen der Benzollösung mit Alkalilösung, wobei

sämmtliches Alkaloïd in die letztere Lösung übergeht. Diese Umwandlung erfolgt selbst bei gewöhnlicher Temperatur; man hat nur nöthig, das Alkaloïd mit etwas Alkohol zu übergiessen und dazu etwas Kali- oder Natronlauge zu bringen, welche alsbald das Alkaloïd lösen. Diesen basischen Lösungen lässt sich nun mit Aether kein Oxyacanthin, kein Alkaloïd, entziehen; Natronlauge erzeugt in der Natronlösung einen harzigen Niederschlag der Natriumverbindung, die sich auf Zusatz von Wasser wieder löst. Salzsäure erzeugt in dieser Lösung einen voluminösen, flockigen Niederschlag, der sich sowohl in Natronlauge wie in überschüssiger Säure löst, Salmiak einen ähnlichen Niederschlag, der sich ebenfalls in Natronlauge wie in Salzsäure löst. Diese Fällung mit Salzsäure und Lösung mit Natronlauge kann man beliebig oft wiederholen, ohne ein anderes Resultat dabei zu erhalten; demnach ist die neue Form des Oxyacanthins, also das β-Oxyacanthin, wie ich dieselbe genannt habe, beständig. Diese Beständigkeit war für mich die Ursache, dass ich das β-Oxyacanthin l. c. als ein besonderes Alkaloïd ansprach; diese Annahme hat sich indess in der Folge nicht als richtig erwiesen. Wird nämlich die alkalische nicht zu verdünnte Lösung des β-Oxyacanthins mit Salzsäure übersättigt, so bilden sich alsbald Krystalle, allein diese Krystalle sind nicht salzsaures β-Oxyacanthin, wie man nach allem annehmen könnte, sondern salzsaures Oxyacanthin. Wahrscheinlich nimmt das Oxyacanthin bei seinem Uebergang in β-Oxyacanthin 1 Molekül Wasser auf, das es, wenn dieses an Salzsäure gebunden wird, bei der Krystallisation des Salzes wieder verliert. Auch wenn die Lösung der Natriumverbindung mit Salmiak vermischt wird, so ist der hierbei sich bildende Niederschlag noch β-Oxyacanthin; allein wenn dieser Niederschlag an der Luft getrocknet wird, so verwandelt sich die Substanz allmählich in Oxyacanthin.

Das Oxyacanthin ähnelt in dieser Beziehung dem Narcotin; der Unterschied ist nur der, dass bei der alkalischen Narcotinlösung auf Zusatz von Säuren sofort die Base ausfällt.

Was das zweite ätherlösliche Berberisalkaloïd, das Berbamin betrifft, so wird dasselbe aus der Lösung des Nitrates durch Ammoniak als ein flockig werdender, krystallinischer Niederschlag erhalten. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen Blättchen, welche nach $C_{18}H_{19}NO_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind:

	Berechnet	Gefunden		
H_2O	10.81	10.91	10.57	10.59 pCt.
für $C_{18}H_{19}NO_3$ (bei 100°)				
C	72.72	72.04	72.60	»
H	6.39	6.38	6.63	»

Das Berbamin löst sich ziemlich leicht in Aether und scheidet sich daraus in weissen, warzenförmigen Gebilden aus. Wasserfrei

schmilzt es bei 156°. Seine Auflösung in Säuren giebt auf Zusatz von Ammoniak oder Soda weisse, flockige, bald krystallinisch werdende Niederschläge. Seine Salze lösen sich sehr leicht in Wasser und sind krystallisirbar. Das salzsaure Salz bildet beispielsweise kleine Blättchen, das Nitrat Nadeln etc. Das Chloroplatinat ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag, welcher sich wenig in kaltem Wasser löst und nach $(C_{18}H_{19}NO_3)_2$, $PtCl_6H_2$ (bei 100°) zusammengesetzt ist:

	Berechnet	Gefunden		
C	43.04	43.01	—	pCt.
H	3.98	4.30	—	»
Pt	19.39	19.15	19.08	»

Das Platinsalz enthält Krystallwasser, dessen Menge zwischen 5 bis 6 Mol. beträgt. Die Entscheidung dieses Punktes muss ich wegen anderweitiger Untersuchungen auf später verschieben. Ebenso gedenke ich die Untersuchung des Oxyacanthins weiter zu führen und dann später über beide Alkaloïde an einem andern Orte ausführlich zu berichten.

---

668. C. Loring Jackson und Arthur M. Comey: Ueber die Einwirkung des Fluorsiliciums auf organische Basen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. December.)

Die Einwirkung des Fluorsiliciums auf organische Substanzen ist bis jetzt sehr wenig studirt worden. Ueber diesen Gegenstand liegen keine Mittheilungen vor, mit Ausnahme derer von Laurent und Delbos[1]), W. Knop[2]) und Klippert[3]). In der Hoffnung, interessante Resultate durch Arbeit in diesem Gebiete zu erzielen, haben wir diese Untersuchung angefangen und zunächst die Producte der Einwirkung des Fluorsiliciums auf Anilin studirt. Diese Substanz ist schon von Laurent und Delbos dargestellt worden, aber ihre Analysen haben keine zufriedenstellenden Zahlen gegeben. Sie ist

---

[1]) Ann. Chim. Phys. 22, 101.

[2]) Jahresb. 1858, 146; 1862, 585. Auch A. Vogel jr., N. Rep. Pharm. IX, 291 und A. Wuth, Jahresb. 1858, 146.

[3]) Diese Berichte VIII, 713.

leicht durch Ueberleitung von Fluorsilicium über Anilin zu erhalten und durch Sublimation zu reinigen.

Die Formel $(C_6H_5NH_2)_3(SiFl_4)_2$ wurde durch folgende Analysen festgestellt:

	Berechnet	Gefunden		
Silicium	11.50	11.75	11.75	— pCt.
Fluor	31.24	31.94	31.33	31.17 »

Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, sublimirt ohne zu schmelzen, ist in Aether, Benzol und Ligroïn unlöslich; mit Wasser oder Alkohol bildet es kieselfluorwasserstoffsaures Anilin. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Aethylbromid nicht ein, wenn jedoch die beiden Substanzen zusammen eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt werden, bildet sich viel Anilinhydrobromat, die Natur des zweiten Reactionsproductes haben wir noch nicht festgestellt.

Para- und Orthotoluidin, mit Fluorsilicium behandelt, liefern auch Substanzen, die der aus dem Anilin ganz analog sind; auch reagirt Fluorsilicium auf Diphenylamin und Dibenzylamin, aber, wie es scheint, in anderer Weise als auf Anilin. Andererseits sind Dimethylanilin und Chinolin ohne Einwirkung auf Fluorsilicium, selbst bei ihrem Siedepunkte, geblieben; doch sollen diese Versuche unter verschiedenen Bedingungen wiederholt werden.

Wir beabsichtigen das Studium der Einwirkung des Fluorsiliciums auf diese Basen weiter zu verfolgen und unsere Untersuchungen auch auf andere organische Verbindungen auszudehnen. Versuche mit Phenol sind schon angestellt worden.

Harward Universität Cambridge, U.S.A., im December 1886.

---

669. C. Wurster: Ueber einige empfindliche Reagentien zum Nachweise minimaler Mengen activen Sauerstoffs.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Jedem, der sich mit dem Nachweis des activen Sauerstoffs beschäftigt hat, ist es zur Gewissheit geworden, dass die Reagentien die wir besitzen um activen Sauerstoff oder dessen Anwesenheit in der Dauerform von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd oder höheren Oxyden, nachzuweisen, nicht ausreichend sind, denn in vielen Fällen sind wir in der Lage durch unser Geruchsorgan die Anwesenheit des Ozons,

des Chlors, der Untersalpetersäure schon auf das Bestimmteste zu erkennen, wenn unsere chemischen Mittel noch keinerlei Reaction anzeigen.

Im Laufe meiner Studien über den Einfluss des natürlichen Klimas und des künstlichen Klimas von Wohnung und Kleidung auf die Blutbewegung, und bei der Feststellung der Umstände, unter denen die Haut plötzlichen Temperaturunterschieden von 40° und 60° — 70 Grade Celsius ausgesetzt werden kann ohne dass nachtheilige Folgen sich zeigen, trat das Bedürfniss an mich heran, die Blutverhältnisse der Haut näher charakterisiren zu können. Verschiedene Beobachtungen machten es mir seit Jahren sehr wahrscheinlich, dass in der Haut noch starke Oxydationsprocesse vor sich gehen, dass besonders gewissen Haut- und Körpersecreten noch stark oxydirende Eigenschaften zukommen.

Meine Versuche mit den gewöhnlichen Ozonpapieren das Ozon, oder Wasserstoffsuperoxyd auf der Haut nachzuweisen, schlugen fehl und ich sah mich deshalb nach andern Mitteln um, welche mir gestatten würden den activen Sauerstoff der Luft in kurzer Zeit, und nicht erst im Verlaufe von Stunden und Tagen nachzuweisen, sowie auch mit einem empfindlichen Reagens vielleicht der Frage der Activirung des Sauerstoffs im Thierkörper näher zu treten zu können.

Es handelte sich darum, einen Körper zu finden, welcher von gewöhnlichem Sauerstoff nicht verändert, nur durch activen Sauerstoff etwa gefärbt würde. Unter der reichen Auswahl, die mir zu Gebote stand, wählte ich das Tetramethylparaphenylendiamin, hauptsächlich aus dem Grunde weil alle Reactionen bei diesem Körper klar, quantitativ verlaufen, und mir die Base in ihrem Verhalten so genau bekannt ist. Vor circa 7 Jahren[1]) liess ich in Prof. von Baeyer's Laboratorium die Methylderivate des Paraphenylendiamins eingehend untersuchen. Sowohl das Dimethyl- als auch das Tetramethylparaphenylendiamin zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln in Farbstoffe übergehen, und durch die Widerstandsfähigkeit gegen alle andern Einflüsse, ausser gegen den activen Sauerstoff.

Die Körper sind unzersetzt destillirbar, werden weder durch Säuren, noch Alkalien, noch Reductionsmittel verändert, lassen sich aus der concentrirten alkalischen Lösung mit Aether ausschütteln, und so in den geringsten Mengen wieder gewinnen, sind auch in fester Form ziemlich haltbar. Die Versuche sind mit Präparaten angestellt, die aus dem Jahre 1879 und 1880 stammen; hingegen verändern sich die Basen im unreinen Zustande oder in Lösung rasch. Ich besitze mit dem Tetramethylparaphenylendiamin gefärbte Papiere, welche seit

[1]) Diese Berichte XII, 522, 1803, 1807, 2071.

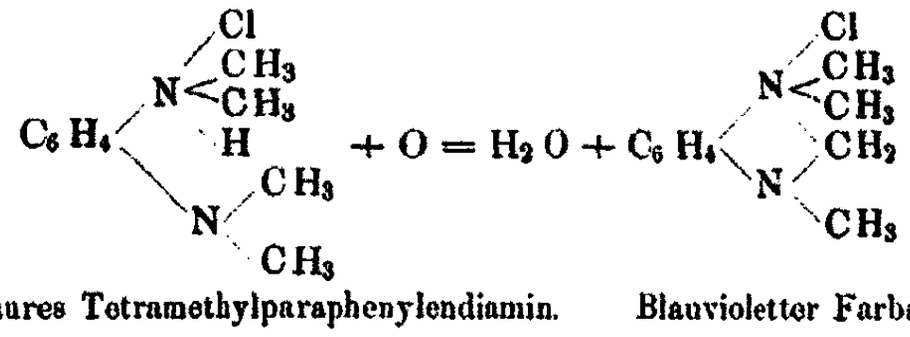
anderthalb Jahren nur in Papier eingewickelt aufbewahrt wurden und heute noch brauchbar sind, wohl der beste Beweis, dass gewöhnlicher Sauerstoff die Farbbasen nicht verändert.

Beide Verbindungen, sowohl das Tetramethylparaphenylendiamin als auch das Di-Derivat scheinen geeignet zu sein die Frage der Activirung des Sauerstoffs näher zu ergründen als dies bis jetzt der Fall war, ebenso sind die gefärbten Papiere im Stande, durch Entfärbung in essigsaurer Lösung, in Folge der Reduction zu der ursprünglichen Base, einen Reductionsprocess anzuzeigen.

Während das Dimethylparaphenylendiamin für das Studium der Oxydation und Reduction im Thier- und Pflanzenkörper geeignet erscheint, gelang es mir mit dem noch empfindlicheren Tetramethylparaphenylendiamin ein Reagenspapier herzustellen, welches die geringste Spur activen Sauerstoffs im freien Zustande oder in Verbindungen nachzuweisen gestattet. Beide Reagentien dürften auch für die chemische Analyse schätzbare Hülfsmittel werden.

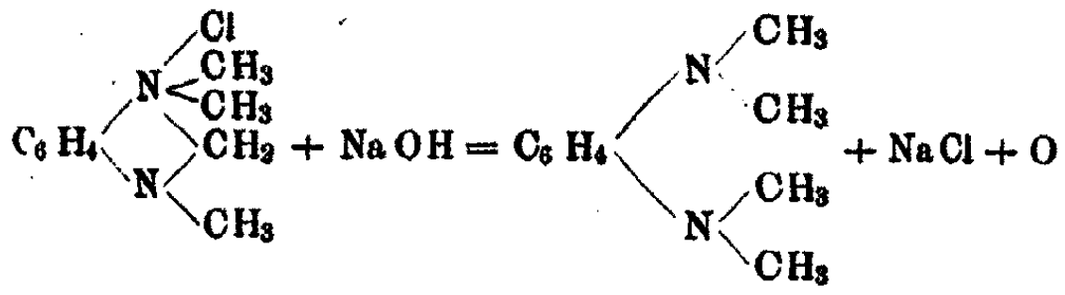
Das Tetramethylparaphenylendiamin geht in neutraler oder essigsaurer Lösung durch alle Oxydationsmittel in entsprechender Verdünnung in einen intensiv blauvioletten Farbstoff über, bei weiterer Oxydation geht die Farbe durch rothviolett in roth über, bei noch weiterer Oxydation entsteht eine farblose Verbindung, die nicht mehr farbstoffbildend und nicht leicht zu charakterisiren ist.

Ich habe in Gemeinschaft mit Dr. Schobig diese Reactionen genau verfolgt. Unsere Analysen führten uns zur Ueberzeugung, dass die Farbstoffbildung bedingt werde durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen unter Bildung einer inneren Condensation im Molekül, zwischen einer Methyl- und einer Stickstoffgruppe, und ich stellte deshalb für den blauvioletten Farbstoff folgende Constitutionsformel auf:



Salzsaures Tetramethylparaphenylendiamin. Blauvioletter Farbstoff.

Durch einfache Reduction, die schon theilweise durch Kochen mit Alkohol bedingt wird, geht der Farbstoff in die ursprüngliche Base zurück, dasselbe geschieht durch Einwirkung von Alkalien, wobei ein Theil der Base weiter oxydirt wird, da der Farbstoff selbst wie ein Hyperoxyd wirkt, wenn die Stickstoff-Kohlenstoffbindung durch Alkalien gesprengt wird.



Blauvioletter Farbstoff. Tetramethylphenylendiamin. Activer Sauerstoff.

Der Farbstoff ist nur in Verbindung mit einer Säure als Salz existenzfähig. Saure kohlensaure Alkalien verhindern die Farbstoffbildung nicht, wohl aber einfach kohlensaure Alkalien in concentrirtem Zustande. Während die Bildung des blauvioletten Farbstoffs einer einfachen Condensation im Molekül entspricht, bewirkt durch 1 Atom Sauerstoff oder 2 Atome Chlor unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen, so geht die weitere Oxydation in die farblose Verbindung unter Verbrauch von 6 Sauerstoffatomen vor sich, wobei, wie es scheint, zwei Methylgruppen abgespalten werden. Es ist Dr. Schobig und mir gelungen, die Abspaltung der einen Methylgruppe mit Bestimmtheit nachzuweisen durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Base, wobei wir die Bildung des Trimethylparaphenylendiamins beobachteten, welches wir auf diese Art und Weise gewannen und untersuchten. Das Trimethylparaphenylendiamin giebt mit Oxydationsmitteln einen rothvioletten Farbstoff und geht bei weiterer Oxydation in die farblose Verbindung über.

Während die weitere Oxydation zu der farblosen Verbindung in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung nur langsam erfolgt, der blauviolette Farbstoff beständig ist, so geht in salzsaurer und salpetersaurer Lösung die weitere Oxydation äusserst rasch vor sich, oder es entsteht direct die farblose Verbindung, ohne dass die violetten Farbstoffe vorher sich bilden. Noch rascher geschieht diese Entfärbung durch salpetrige Säure in saurer Lösung.

Das Tetramethylparaphenylendiamin, besonders in Form eines Reagenspapieres, bildet ein sehr empfindliches Reagens auf activen Sauerstoff oder Körper, welche activen Sauerstoff zu entwickeln oder Sauerstoff zu activiren im Stande sind.

Die Reaction ist so empfindlich, dass die Hoffnung Schoenbein's, bei jeder Oxydation activen Sauerstoff nachweisen zu können, sich zu erfüllen scheint.

Es gelingt nicht nur die Anwesenheit activen Sauerstoffs in der Luft, in der Nähe von Flammen, in den Pflanzensäften zu zeigen, sondern sogar auf der menschlichen Haut activen Sauerstoff nachzuweisen [1]).

[1]) Herr Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz war so freundlich, sich der mühevollen Darstellung des Tetramethylparaphenylendiamins zu unterziehen und wird die Reagenspapiere in den Handel bringen.

Da alle Oxydationsmittel das Papier blauviolett färben, bei weiterer Oxydation entfärben, so kann mein Reagens nicht zur Unterscheidung der einzelnen activen Sauerstoffformen dienen, sondern nur dazu, das Vorhandensein von freier chemischer Energie, welche das Sauerstoffmolekül zu trennen im Stande ist, da nachzuweisen, wo die alten Methoden dies nur langsam oder gar nicht thun. Die Hyperoxyde, auch das Silberoxyd auf das feuchte Papier gebracht, färben dasselbe violett; so z. B. die Mennige Pb_3O_4 färbt das Papier violett durch das eine active Sauerstoffatom, während PbO keine Farbenreaction giebt.

Das Kupfersulfat in neutraler und schwachsaurer Lösung wird gewöhnlich nicht zu den Oxydationsmitteln gerechnet, obwohl die Praxis die oxydirenden Eigenschaften des Kupfervitriols in der Kupfer Kupfervitriolkette u. A. längst benutzt hat und obwohl das Methylviolett während Jahrzehnten durch die oxydirende Wirkung der Kupfersalze in Form von Kupfervitriol, Kochsalz, Sand und heisser Luft beinahe ausschliesslich gewonnen wurde. Das Dimethylanilin wurde also in das Methylviolett übergeführt, durch die Kupfersalze allein, wie dies jetzt nach Wichler's Verfahren das Chlorkohlenoxyd thut. Es lässt sich diese condensirende Oxydation bei dem Tetramethylparaphenylendiamin mittelst einer Lösung von Kupfervitriol, oder mittelst des trockenen Pulvers des Kupfersulfats sofort nachweisen durch die intensive Farbstoffbildung.

Die geringe Menge Sauerstoff, welches der belichtete Aether beim Verdampfen auf Papier activirt, genügt oft das Papier intensiv violett zu färben, oder weiter zu oxydiren. Aber auch die porösen Körper und Körper mit grosser Oberfläche, Platinschwamm, Holzkohle, viele pulverförmige Körper, in welchen wir bisher den Sauerstoff als Molekül vorhanden annahmen, färben das Papier oder entfärben es durch weitergehende Oxydation.

Wenn wir nun auch mit Graham annehmen, dass wir den auf der Oberfläche condensirten Sauerstoff im flüssigen Zustande vor uns haben, so müssen die Sauerstoffatome im Molekül doch schon so gelockert sein, dass der geringste Anstoss genügt, dieselben Oxydationen voll ausführen zu lassen, wie der active Sauerstoff. Auch der in Flüssigkeiten gelöste Sauerstoff scheint die Sauerstoffatome schon in sehr labilem Zustande zu enthalten, so dass directe Sonnenstrahlen, das diffuse Licht, ja vielleicht die Wärme, als solche bei Zimmertemperatur, schon genügt bei Gegenwart leicht oxydabler Körper, wie die methylirten Phenylendiamine sind, die Sauerstoffatome zu spalten, zu activiren. Die relative Unveränderlichkeit des Tetramethylparaphenylendiaminpapieres im trockenen Zustande gegenüber dem Verhalten im feuchten Zustande oder der Basen in Lösung, zwingt mich unbedingt zu dieser Annahme.

Die Aldehyde, ätherischen Oele, einzelne Alkohole, das Aceton färben das Papier. Eigenthümlicherweise thun dies auch die meisten Körper, die wir als Desinfectionsmittel benutzen, wenigstens im Sonnenlichte, anfangend mit dem Kochsalz, dem Zucker, der Kolzkohle, bis zum Aetzsublimat.

Das schwach mit Wasserstoff geladene Palladium färbt das Tetramethylparaphenylendiaminpapier oft in wenigen Minuten bei Luftzutritt tief violett, ebenso wirken gewisse thierische Zellen, das Chlorophyll, einzelne Fermente und die Querschnitte frischer Muskeln, besonders der Froschmuskeln.

Weder das Blut, noch das Blutplasma färben das Papier, erst im Momente der Gerinnung oder des Zerfalls der rothen Blutkörperchen findet die Oxydation statt.

Sehr interessant ist das Verhalten der methylirten Diamine im Thierkörper, wie dies aus der im Verein mit Dr. Gad im hiesigen physiologischen Institut begonnenen Untersuchung hervorgeht, da durch die Farbstoffbildung durch die weitere Oxydation, oder wie im Blute, durch die noch unverändert vorhandenen Farbstoffbasen nachgewiesen werden kann, wo eine einfache Reduction, eine der Condensation entsprechende Farbstoffbildung oder eine durch Spaltung bedingte weitere Oxydation stattfindet.

Wir werden in kurzer Zeit im Stande sein, über das Verhalten der Basen im Thierkörper, zu berichten; vorerst möchte ich nur anführen, dass bei grossem Sauerstoffmangel der ganze Organismus nur reducirend wirkt, dass bei Sauerstoffüberfluss die Farbstoffe vollständig verbrannt werden, so lange der Körper gut genährt ist und Muskelcontractionen ausgeführt werden, oder noch möglich sind; dass die methyirten Derivate der Paraphenylendiamine jedoch in gewissen Geweben, speciell in manchen Muskeln, schon im Leben als Farbstoffe auftreten, wenn die Körpersäfte durch Hungern an Kohlenhydraten arm geworden sind, die Muskelbewegung gelähmt und die Blutcirculation dabei noch erhalten ist. Die Muskeln, welche nur die Farbbasen enthalten, färben sich an die Luft gebracht, rasch roth, violett und blauviolett; es verhält sich demnach das Muskelprotoplasma sehr ähnlich dem Palladiumwasserstoff in Hoppe-Seyler's Versuch, das Muskelprotoplasma obwohl selbst reducirend, oxydirt und zwar in der Ruhe zu dem Condensationsproduct, dem Farbstoff, oder verbrennt bei lebhafterem Stoffwechsel, besonders bei Muskelcontractionen und bei Anwesenheit von Sauerstoff die methylirten Derivate des Paraphenylendiamins namentlich das Dimethylparaphenylendiamin zu der farblosen Verbindung.

Die Pflanzensäfte wirken oxydirend oder reducirend auf meine Reagenspapiere, ebenso die Secrete des Thierkörpers. Der Harn wirkt in der Regel reducirend, der Speichel, der Schweiss oxydirend.

Ja die befeuchtete Haut reagirt ebenso, entweder, oxydirend, Farbstoff bildend, oder Methylgruppen abspaltend, weiter oxydirend, welches verschiedene Verhalten zwar schwer zu deuten, aber für die Kenntniss der Beziehung der Haut zum Gesammtorganismus, der Wärmeregulation von der grössten Bedeutung ist, und später ausführlich von mir behandelt wird.

Die Thatsache, dass die Körperelemente und die Körpersecrete oxydirend auf meine Reagentien einwirken, ist leicht nachzuweisen, doch lässt es sich nicht ohne Weiteres bestimmen, welche Sauerstoffform diese Oxydation bewirkt. Dass dies ein Jodbindenderkörper wie das Wasserstoffsuperoxyd sein muss, geht schon aus der Thatsache hervor, dass Jodkaliumstärkepapiere auf der Haut nicht zum erbläuen gebracht werden können.

Die Fähigkeit des Speichels, Jodkaliumstärkepapier bei Zusatz von Säure zu bläuen, ist länget bekannt, und meistens auf salpetrige Säure bezogen worden. Ueberlegen wir uns, welche Sauerstoffverbindungen in den Pflanzen und den thierischen Säften die Oxydationen vollführen könnten, so ist die Zahl dieser Sauerstoffverbindungen, welche beständig genug sind, um in den Pflanzen und den thierischen Geweben, wenn auch nur auf kurze Zeit existenzfähig zu sein, nur eine geringe, reduciren sich nach unserem heutigen Wissen eigentlich auf zwei, das Wasserstoffsuperoxyd, und die salpetrigsauren Salze.

Der gewöhnliche oder nur einfach aufgelöste Sauerstoff ist hierbei ausgeschlossen. Mit der Zeit, oder im Sonnenlichte wirkt der einfach gelöste Sauerstoff zwar auch langsam Farbstoff bildend, wie dies aus der Thatsache hervorgeht, dass nach stundenlangem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff, durch eine Reihe von Flaschen, welche ein Salz des Tetramethylparaphenylendiamins gelöst enthalten, zwar die erste Flasche sich relativ dunkel färbt durch den in der Luft enthaltenen activen Sauerstoff, dass aber in den anderen Flaschen die Farbstoffbildung langsam vor sich geht, und die verschiedenen Flaschen in der Intensität der Färbung nahezu übereinstimmen, also höchstens so viel Farbstoff gebildet wird, als etwa Sauerstoff durch das Licht oder die mechanische Reibung beim Durchgehen der Gasblasen durch die Röhren und die Flüssigkeit activirt werden könnte.

Auf Ozon wurde von vielen Seiten sowohl im Pflanzen- als im Thierkörper gefahndet, gewöhnlich jedoch mit negativem Erfolge, es ist aber der Geruch des Ozons so intensiv, dass der Geruchsinn allein dasselbe erkennen würde, andererseits sind die oxydirenden Eigenschaften des Ozons noch so stark, dass dasselbe in den thierischen Säften sich kaum haltbar zeigen dürfte. Anders jedoch verhält es sich mit der zweiten Dauerform des activen Sauerstoffes, mit dem Wasserstoffsuperoxyd, welches unter Umständen sich gerade da als haltbar erweist, wo man annehmen sollte, dass dasselbe rasch zerfallen würde.

Bekanntlich ist das reine Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung jahrelang haltbar, zersetzt sich jedoch durch die geringfügigsten Ursachen, Durchleiten von inactiven Gasen, Schütteln mit Luft, Berührung mit pulverförmigen Körpern, besonders aber rasch und plötzlich durch activen Sauerstoff als solchen oder in Form von Hyperoxyden. Auch in Lösungen der Alkalien zersetzt sich dasselbe rasch, unter Umständen wie sie Schoene genau definirt hat, so dass Hoppe-Seyler das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in den alkalischen, thierischen Flüssigkeiten in Frage zieht. Die Berechtigung hierzu ist nur bedingt zuzugeben; in saurer Lösung zersetzt sich das Wasserstoffsuperoxyd rasch, wenn Krystallkörper vorhanden sind, hingegen ist dasselbe gegen das alkalische Hühnereiweiss relativ beständig. Ich habe Hühnereiweiss mit Wasserstoffsuperoxyd monatelang stehen lassen, und immer das Hühnereiweiss noch durch Hitze coagulirbar, und das Wasserstoffsuperoxyd noch in bedeutenden Mengen vorgefunden, wie dies schon Thénard angab und von Paul Bert und Béchamp bestätigt wurde. Hingegen zersetzt sich die salzsaure Wasserstoffsuperoxydlösung oder die mit Milchsäure, Kochsalz und Wasserstoffsuperoxyd versetzte Eiweisslösung zuweilen durch Schütteln oder heftiges Peitschen oder beim Stehen in eine in Wasser unlösliche, dagegen in kohlensaurem Natron leicht lösliche Eiweissverbindung, die sowohl an Syntonin als an Caseïn erinnert, aber nicht immer erhalten werden kann, da lösliche Producte entstehen wie dies Chandelon genauer untersucht hat.

Seitdem durch die glückliche Deutung der Reduction und die überzeugenden Experimente von Hoppe-Seyler etwas Licht in das Dunkel der physiologischen Oxydation gebracht, und die Vorstellung entwickelt wurde, dass bei Reductionsprocessen der Wasserstoff im Entstehungszustande das Sauerstoffmolekül zu activiren im Stande sei, können wir das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in den Pflanzen und dem Thierkörper nicht ohne Weiteres von der Hand weisen, wie ja auch Moritz Traube die Angaben Schoenbein's über die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei vielen Oxydationen bestätigt hat.

Die einzige Sauerstoffform, mit der wir noch zu rechnen haben, ist die salpetrige Säure, da eigenthümlicherweise weder die Chlorsäure noch die Salpetersäure rasch Farbstoff bildend auf meine Reagentien, besonders in essigsaurer Lösung einwirken, wahrscheinlich weil in diesen Säuren der Sauerstoff viel fester gebunden ist. Behandelt man jedoch ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so oxydiren die freiwerdenden Gase meine Papiere rasch.

Leider giebt mein Papier, besonders das Tetramethylparaphenylendiaminpapier keine ganz definitive Entscheidung, ob die auf der Haut entstehende Färbung durch Wasserstoffsuperoxyd oder salpetrige Säure bedingt wird. Da ich alle Reactionen in Flüssigkeiten nur in essig-

saurer Lösung vornehme, so spricht der zeitliche Verlauf, der langsame Eintritt der Färbung, die Haltbarkeit derselben, sehr zu Gunsten des Wasserstoffsuperoxyds, welcher sich ganz ähnlich verhält. Bringt man möglichst reines Wasserstoffsuperoxyd mit möglichst reinem schwefelsauren Tetramethylparaphenylendiamin zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit kaum, erst wenn man die Zersetzung des Superoxyds durch oxydirbare Körper, ein Stückchen Holz oder Papier bewirkt, beginnt die Färbung um bald sehr intensiv zu werden und sich tagelang zu halten, oder bei Gegenwart von viel Wasserstoffsuperoxyd etwa in 2 Stunden der Entfärbung zu weichen. Auch ganz gut präparirtes Papier färbt sich oft in der ersten Minute mit Wasserstoffsuperoxyd kaum, zuweilen beginnt dann, von der Berührungsstelle mit der Hand oder mit dem Glasstabe aus, die Färbung und die weitere Oxydation, wobei deutlich ein Ozongeruch wahrnehmbar wird.

Bei salpetrigsauren Salzen tritt die intensive Färbung sofort ein, geht aber rasch weiter, wie ich dies mit Dr. Schobig verfolgt habe, durch das Rothviolett des Trimethylderivates in den farblosen Körper. In saurer Lösung entfärben die salpetrigsauren Salze in einer Verdünnung von $\frac{1}{1000}$ und $\frac{1}{10\,000}$ das Papier noch beinahe augenblicklich. Erst bei weiterer Verdünnung auf 1 : 10 000 000 entfärben die salpetrigsauren Salze auch nur noch langsam.

Die Intensität der Farbe, welche durch die Haut, den Speichel und den Milchsaft gewisser Pflanzen dem Papiere ertheilt wird, entspricht zuweilen der salpetrigen Säure 1 : 1000 und in manchen Milchsäften einer käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung, so dass dies sehr gegen die salpetrige Säure spricht besonders da, wie ich später ausführen werde, ich auch die Griess'schen Reactionen auf salpetrige Säure in den betreffenden Flüssigkeiten nicht erhalten konnte. Wie das Verhalten des Tetramethylparaphenylendiamin, so spricht auch dasjenige der Dimethylverbindung gegen die Anwesenheit von salpetriger Säure in thierischen und pflanzlichen Säften.

Das Dimethylparaphenylendiamin bildet durch Oxydation in essigsaurer Lösung einen schönen fuchsinrothen Farbstoff, den ich im Verein mit Dr. Sendtner untersucht habe und welcher ebenfalls durch innere Kohlenstoffstickstoffbindung im Molekül unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstanden ist. Dieser rothe Farbstoff geht beim Stehen oder Erhitzen in violette oder blaue Farbstoffe über, welche gegen Oxydationsmittel etwas beständiger sind. Salpetrige Säure in neutraler und saurer Lösung erzeugt nur die rothe Farbe, wie das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung. Letzteres in neutraler Lösung oder bei Gegenwart von kohlensaurem Natron, bildet jedoch rasch die violetten und blauen Farbstoffe, und ebenso verhalten sich die Pflanzensäfte, die das Dimethylparaphenylendiaminpapier oft sofort tief blauschwarz färben.

Das freie Dimethylparaphenylendiamin auf die Haut gebracht, färbt dieselbe oft in kurzer Zeit dunkelbraun oder schwarz, die Farbe verschwindet erst nach einigen Tagen wieder. Das Dimethylparaphenylendiaminpapier färbt sich auf der Haut roth, aber erst unter Umständen, wo das Tetramethyl schon weiter oxydirt wird.

Wenn die auf der Haut erhaltene blaue Reaction, die des Speichels und der Pflanzensäfte eigentlich nur für Wasserstoffsuperoxyd sprechen, so ist die Frage der weiteren Oxydation des Farbstoffs, der Entfärbung unter Verbrauch von 7 Sauerstoffatomen wie dies gewisser Schweiss und gewisser Speichel thut, schwieriger zu deuten. In einem Gemenge von Wasserstoffsuperoxyd und Essigsäure oder Milchsäure bleibt das Papier oft 2 Stunden und länger blauviolett, setzt man zu der Lösung einen Kochsalzkrystall oder etwas Kochsalzlösung, so tritt oft rasch Entfärbung, durch rothviolett und roth gehend ein.

Die Entfärbung geschieht in schwefelsaurer Lösung nur sehr langsam, oft aber momentan in salzsaurer Lösung. Dieser Versuch würde dafür sprechen, dass Essigsäure und Milchsäure mit dem Kochsalz sich zu Salzsäure umsetzen können, und dies überzeugend demonstriren.

Die weitere Oxydation tritt auch ein, wenn zu dem Wasserstoffsuperoxyd und dem Tetramethylparaphenylendiamin nach Schoenbein ein Krystall von Eisenvitriol gesetzt wird, wobei das plötzliche Freiwerden alles freien Sauerstoffs des Wasserstoffsuperoxyds nicht nur das Jod aus Jodkalium frei macht, sondern auch mein Papier weiter oxydirt. Um die Entfärbung festzustellen, genügt es gewöhnlich, auf das Papier zuerst einen Tropfen Eisessig, dann einen Tropfen zart rosa gefärbtes Permanganat zu bringen. Ist das Tetrametylparaphenylendiamin noch vorhanden, so wird das äusserst verdünnte Permanganat die violette Färbung hervorbringen. Häufig wirkt auch Pulver von Kupfervitriol oder Ueberstreichen mit einem Krystall von saurem chromsaurem Kali.

Sicherer ist der Nachweis, wenn die Flüssigkeit oder das entfärbte Papier mit concentrirter Natronlauge behandelt und mit Aether ausgeschüttelt wird. Der Aether giebt dann mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure und eine Spur eines Oxydationsmittels zugesetzt sind, die blauviolette Farbe, wenn eine einfache Reduction und nicht die weitere Oxydation vorliegt. Als langsam wirkendes Oxydationsmittel nach dem Ausschütteln mit Aether zeigte sich Zusatz eines Tropfens einer Lösung von Kupfervitriol sehr geeignet.

Die Oxydation bei der weiteren Entfärbung auf der Haut kann nur bedingt sein durch die Wirkung der Milchsäure und des Kochsalzes des Schweisses, oder der raschen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch zugleich anwesende reducirende Substanzen oder salpetrigsaure Salze. Da starksaurer Schweiss am raschesten oxy-

direnд entfärbt, so glaube ich die Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds in salzsaurer Lösung annehmen zu müssen.

Die Annahme der Entfärbung durch salpetrige Säure ist aber auch nicht ganz von der Hand zu weisen, da, wie ich in der folgenden Abhandlung nachweisen werde, die Bildung der salpetrigen Säure im Organismus nicht unwahrscheinlich ist.

Die Oxydation der methylirten Phenylendiamine ist eine quantitative und lässt sich mit übermangansauerem Kali in salzsaurer Lösung in der Kälte ausführen.

Benutzt man concentrirte Salzsäure und 7 Hundertstel Normalpermanganat, so werden nahezu 7 Atome Sauerstoff zur Entfärbung der Basen verbraucht.

Diese Oxydation zeigt ein eigenthümliches Bild. Die Flüssigkeit ist tief blauviolett, lässt man das Permanganat rasch zufliessen, so wird die Flüssigkeit in der Mitte oder durch die ganze Masse hindurch farblos, um beim Aufhören des Einfliessens vom Rande her sich rasch wieder violett zu färben. Dies ist wohl kaum anders zu erklären, als dass bei der Zersetzung des übermangansauren Kali sich Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches nur langsam den Farbstoff erzeugt.

Ein solches Entziehen des Wasserstoffsuperoxyds der oxydirenden Wirkung des Permanganats gegenüber ist wohl annehmbar, da dies Verhalten nur stattfindet, so lange das Permanganat noch von dem Tetramethylparaphenylendiamin verbraucht wird, also kein Ueberschuss davon in der Lösung ist.

Dieser Oxydationsvorgang mit $^6/_{100}$ Permanganat, ebenso wie die Entfärbung durch Essigsäure oder Milchsäure und Wasserstoffhyperoxyd und Kochsalz dürften sich wohl zu Vorlesungsversuchen eignen.

Ich würde mich freuen, wenn von anderer Seite die Beobachtungen, die ich gemacht, ebenfalls in Angriff genommen würden, was ja leicht möglich ist, da Herr Schuchardt die etwas umständliche Darstellung des Tetramethylparaphenylendiamins unternommen hat.

Berlin, im December 1886. Herter's Laboratorium.

670. C. Wurster: Die Griess'sche Reaction auf Salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Thatsachen lassen die Frage nicht ganz entschieden, ob die Farbenreactionen, die das feuchte Tetramethylparaphenylendiaminpapier auf der Haut und in den Pflanzen- und Thiersecreten giebt, nicht auf Salpetrige Säure bezogen werden könnten. Wir verdanken den so fruchtbaren Arbeiten von Peter Griess[1]) über die Azoverbindungen auch zwei Reactionen, welche, auf einer Farbstoffbildung beruhend, die an die Nitrosogruppe der Salpetrigen Säure geknüpft, nur bei Gegenwart von Salpetriger Säure stattfinden, nicht aber durch Wasserstoffsuperoxyd entstehen, wie dies Griess ausdrücklich bemerkt, und welche allem Anscheine nach die Frage sofort entscheiden sollten, ob wir es im Speichel und in den Pflanzensäften mit Salpetriger Säure zu thun haben oder nicht. Tritt die gelbe Färbung mit Metaphenylendiamin, oder die rothe mit Sulfanilsäure und Naphtylamin nicht ein, so wäre anscheinend das Nichtvorhandensein der Salpetrigen Säure bewiesen. Meine vielfachen Versuche mit ganz frisch secernirtem Speichel von durchaus gesunden Männern die Griess'sche Reaction zu erhalten schlugen fehl, die Speichel färbten jedoch meine Papiere mehr oder weniger stark, je nach der Tageszeit.

Da Griess nun von solch einem starken Gehalt an Salpetriger Säure in seinem Speichel spricht, dass er denselben mit dem 5fachen Wasser verdünnt, um ihn colorimetrisch untersuchen zu können, und andere Autoren ebenfalls Salpetrige Säure im Speichel annehmen, so war ich gezwungen diese Frage eingehender zu untersuchen.

Griess verdünnt und filtrirt seinen angesäuerten Speichel, doch gelang es mir auch nach diesem Process nicht, Salpetrige Säure nachzuweisen, obwohl die Filtrirpapiere der Laboratorien oft Salpetrige Säure in nachweisbarer Menge enthielten.

Meine negativen Resultate haben sich jedoch auf einfache Art erklärt. Ebenso wie das Ozon Salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt, so oxydirt auch das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung Nitrit sofort zu Nitrat. Sind Wasserstoffsuperoxyd und Salpetrigsaure Salze zu gleicher Zeit in Lösung vorhanden, so wird die Griess'sche Reaction, welche ein Arbeiten in saurer Lösung bedingt, nur eintreten, wenn die Salpetrigsauren Salze im Ueberschuss vorhanden sind, nicht aber, wenn das Wasserstoffsuperoxyd überwiegt. Ein Gehalt an Wassertoffsuperoxyd kann deshalb einen gleichzeitigen Gehalt an

[1]) P. Griess, Diese Berichte XI, 624. — C. Preusse und Ferd. Tiemann, ibid. 627.

Salpetrigsauren Salzen decken und umgekehrt. Ich musste, um bei meinen Speicheln die Griess'sche Reaction zu erhalten, mehrere Tropfen einer Lösung von Natriumnitrit von 1 : 100 000, wovon jeder Tropfen die Griess'sche Reaction gab, zusetzen, um das Wasserstoffsuperoxyd zu binden, ehe die Gelbfärbung oder die Rothfärbung eintraten.

Noch ein anderer Umstand jedoch kommt in Betracht. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt in der kürzesten Zeit Ammoniak und Ammoniaksalze zu Nitrit, viel rascher als dies aus den Versuchen von Hoppe-Seyler hervorzugehen scheint.

Speichel, welche die Reaction mit dem Tetramethylparphenylendiaminpapier gaben, die Griess'schen Reactionen nicht zeigten, gaben deutliche Farbstoffbildungen, die auf Nitrit deuten, wenn die Speichel einige Zeit mit viel Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten oder nur mit einem Tropfen Ammoniak versetzt einige Minuten erhitzt wurden. Es genügt, einen Tropfen Wasserstoffhyperoxyd mit einigen Tropfen Ammoniak zu kochen, um nach wenigen Minuten die Reactionen auf Nitrit mit Eisenvitriol und die der Azofarbstoffe zu erhalten. War jedoch die Ammoniakmenge zu gering oder das Kochen nicht lange genug fortgesetzt, um das Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen, so tritt beim Ansäuern die Nitritreaction nicht ein, da dasselbe zu Nitrat oxydirt wird.

Am deutlichsten lässt sich die Abwesenheit der Salpetrigen Säure und deren Bildung aus Ammoniak in frischen Speicheln, die jedoch das Tetramethylparaphenylendiaminpapier färben müssen, nachweisen, wenn man das schwefelsaure Metaphenylendiamin mit Eisessig versetzt, in zwei Probirröhren vertheilt und zu der Einen ein oder zwei Tropfen Ammoniak setzt. Lässt man nun direct aus dem Munde Speichel in beide Probirröhren fliessen, so wird die ammoniakhaltige Röhre sich bald mehr oder weniger intensiv färben, je nach dem Wasserstoffsuperoxydgehalt des Speichels, die ammoniakfreie Lösung des Diamins die gelbe Farbstoffbildung bei Abwesenheit von Salpetrigsauren Salzen im Speichel nicht zeigen.

Speichel, der durch elektrische Reizung der Chorda-Tympani aus dem Ductus Whartonianus eines grossen Hundes gewonnen wurde, zeigte sich reich an Wasserstoffsuperoxyd mit meinen Reagentien, hingegen frei von Salpetrigsauren Salzen und frei von Rhodankalium.

Der Gehalt des Speichels an Wasserstoffsuperoxyd ist ein sehr wechselnder und lässt sich colorimetrisch mit Hülfe des Tetramethylparaphenylendiaminpapiers schon in $^1/_2$—1 ccm Speichel bestimmen, am besten unter Zusatz von etwas Eisessig. Der stärkste Gehalt des Speichels an activem Sauerstoff tritt gleichzeitig auf mit der blauen Färbung des Papieres auf derHaut der Fingerbeeren, ist jedoch ein schwacher nach längerem Aufenthalt im Zimmer und während der Verdauung.

Die Schnelligkeit, mit welcher bei Anwesenheit von Phenylendiamin und Speichel das Wasserstoffsuperoxyd des Speichels Ammoniaksalze in Nitrit überführt, ist sehr bemerkenswerth, da gewöhnlich sehr dünnes Wasserstoffsuperoxydwasser dies in saurer Lösung nicht thut.

Jedenfalls geht aus meinen Beobachtungen hervor, dass wir bei allen Vorgängen, wo Wasserstoffsuperoxyd gebildet werden kann, bei Anwesenheit von Ammoniak auch mit der Bildung von Salpetrigsauren Salzen zu rechnen haben werden, und da dieses so leicht in Salpetersäure übergeführt wird, wir auch die Bildung dieser Säure im Organismus und bei gewissen Processen ausserhalb desselben anzunehmen gezwungen werden, da, nach meinen in Bälde zu veröffentlichenden Untersuchungen über die Oxydationsverhältnisse im Thierkörper, die Bildung activen Sauerstoffs und das Vorhandensein seiner Dauerform, des Wasserstoffsuperoxyds, im thierischen Organismus wohl kaum mehr bezweifelt werden können.

Berlin, im December 1886.

Gad's Abtheilung des physiologischen Instituts.

---

671. C. Wurster: Die Activirung des Sauerstoffs der Atmosphäre und deren Zusammenhang mit den elektrischen Erscheinungen der Luft und mit der Entstehung der Gewitter.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Obwohl das Ozon, seines Geruches halber, wohl das ältest beachtete Gas sein dürfte, da der Schwefelgeruch beim Einschlagen des Blitzes schon dem grauen Alterthum bekannt war und der elektrische Geruch ja die Ursache wurde, weshalb Schoenbein sich so eingehend mit der Entstehung dieses eigenthümlich riechenden Gases beschäftigt hat, so giebt uns die exacte Wissenschaft dennoch nicht das Recht die Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre anzuerkennen, wenn der elektrische Geruch auch noch so deutlich ist, es sei denn dass zugleich die bekannten Ozonpapiere die Ozonreaction geben, was gewöhnlich nicht der Fall ist. Von mancher Seite wird deshalb das Vorkommen des Ozons in der Luft ganz in Frage gestellt.

Im Jahre 1869 und 1870 hatte mein damaliger Lehrer Prof. Liès-Bodard Tag und Nacht einen Babos'schen Ozonisirungsapparat im Gange und da ich zu gleicher Zeit die Broschüre von

Meissner über den Sauerstoff ins Französische übersetzte, so ist es nicht Wunder zu nehmen, dass der Ozongeruch sich meinen Sinnen tief einprägte, und dass es mir deshalb auch gelingt, Ozon überall da zu riechen, wo Schoenbein dessen Entstehung behauptete, in der Atmosphäre, beim Verdampfen des Wassers auf reinem Linnen, am Bunsen'schen Brenner u. s. w. Noch vertrauter wurde ich mit dem Ozongeruch durch den Umstand, dass ich jahrelang einen Tropfapparat mit 42 Tellern, deren Oberfläche durch Auflegen von Austernschaalen noch vergrössert war, zur Reinigung der Luft in meinem Sprechzimmer mit einer Lösung von übermangansaurem Kali berieseln liess. Obwohl jeder Laie beim Betreten des Zimmers auf Befragen sagte: »es rieche nach der Seebrise oder nach Waldluft« — auch nach Morgennebel wurde mir geantwortet, — so gab Jodkaliumstärkepapier unter Tags auch hier kaum eine Ozonreaction, wurde jedoch zuweilen des Morgens durch Ausscheidung von Jod gebräunt gefunden. [1])

Die Frage nach der Anwesenheit des Ozons in der Luft, sowie nach der Art seiner Entstehung, die gewöhnlich auf eine Wirkung der Elektrizität zurückgeführt wird, ist von verschiedenen Gesichtspunkten aus wichtig, und es werden ja an vielen Orten Ozonbestimmungen regelmässig ausgeführt. Da alle diese Angaben nur die Mittel vieler Stunden oder gar von 24 Stunden sind, so lassen sich aus diesen Beobachtungs-Resultaten kaum Schlüsse ziehen, und doch ist die Frage der Activirung des Sauerstoffesder Luft von solch allgemeinem Interesse, da die ozonreiche Luft gewöhnlich als eine frische belebende empfunden wird, andererseits aber die Bildung des für das Pflanzenleben so nöthigen salpetrigsauren Ammoniaks, vielleicht auch die Bildung der Gewitter mit der Ursache der Activirung des Sauerstoffs zusammenfallen.

Da ich meine Ozonbeobachtungen mehr mit Hülfe meines Geruchsorganes denn mit dem Jodkaliumstärkepapier und dem Houzeauschen Lakmusjodkaliumpapiere angestellt hatte, so wäre ich wohl nie in die Lage gekommen, dieselben zu veröffentlichen, obwohl ich bei meinen Nebel- und Gewitterstudien auf Fusstouren in Deutschland und auf Hochgebirgs-Touren in der Schweiz und Oesterreich schon zu ganz bestimmten Ansichten über die Ozonbildung gelangt war, wenn ich nicht in dem Tetramethylparaphenylendiamin ein Reagens ge-

---

[1]) Ich kann die Anwendung von Tropfapparaten mit grosser Rieselfläche, über die eine Lösung von übermangansaurem Kali fliesst, zur Reinigung der Luft nur anrathen. Die Entwicklung von Ozon ist eine so geringe, dass dasselbe nur angenehm erfrischend auf die Schleimhäute wirkt, und dabei doch die riechenden Körper, besonders den Menschengeruch rasch zerstört. Zugleich wird durch das gebildete Kalihydrat wohl auch Kohlensäure gebunden, und man bringt keinen fremden, auf die Sinne wirkenden Geruch in die Räume.

funden hätte, welches an Schärfe mein Geruchsorgan beinahe erreicht, und in sofern übertrifft, als es auch bei Abwesenheit des Ozons im Nebel und im Regenwasser das geruchlose Wasserstoffsuperoxyd nachweist. Moritz Traube spricht dem Wasserstoffsuperoxyd den Ozongeruch zu, während, wie schon Thénard angiebt, dasselbe geruchlos ist und einen metallischen Geschmack besitzt, der mich an Aetzsublimat erinnert. Das Ozon dagegen riecht und schmeckt stark, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man mit einem dünnen Glasrohr bei einem mit blauer Flamme brennenden Bunsen'schen Brenner die Luft aus der Nähe der Flamme an der Ausströmungsöffnung ansaugt.

Das Tetramethylparaphenylendiaminpapier hat sich an der Seeküste oft im Laufe von 3 bis 5 Minuten blauviolett gefärbt. Bei Nebel, der mit Wasserstoffsuperoxyd oder salpetrigsaurem Ammoniak beladen ist, geht die Oxydation oft rasch weiter durch rothviolett in den farblosen Körper über, wie dies in der vorhergehenden Abhandlung beschrieben wurde.

Gewöhnlich ist mein Papier längst entfärbt, d. h. weiter oxydirt durch 7 Sauerstoffatome, wenn das Jodkaliumstärkepapier bei Nebel beginnt, sich zu bläuen oder bei trockner Luft, sich gelb zu färben.

Wir sind also mit meinem befeuchteten Reagenspapier im Stande uns einen Schluss auf den zeitlichen Gehalt der Luft an Ozon zu bilden.

Das trockene Papier wird die Reaction nicht so rasch zeigen wie das angefeuchtete. Versuche, das Papier mit Glycerin oder Chlorcalcium dauernd feucht zu halten, überzeugten mich, dass dies unstatthaft sei, da das Chlorcalciumpapier den Farbstoff rasch zersetzt, das Glycerin im Sonnenlichte selbst Sauerstoff-activirend wirkt.

Die Mengen Ozons, die in der gewöhnlichen trocknen, heitern Atmosphäre sich befinden, sind nur verschwindende. Land-, Wald- und Seeluft enthalten bei directem Sonnenlichte meistens Ozon in verschiedener Menge. Anders gestaltet sich dies jedoch bei feuchter Luft, besonders bei ganz leichtem durchsichtigen Nebel, wo der Ozongeruch sehr bemerkbar wird, noch entschiedener tritt der Ozongeruch auf, wenn man sich in einer Gewitterwolke befindet, wo der elektrische Geruch sogar unangenehm werden kann.

Bei meinen vielfachen Wanderungen in den Alpen und süddeutschen Gebirgen ist von mir das Vorkommen des Ozons besonders im Morgennebel oft beobachtet worden, am Züricher See zuweilen auch im Abendnebel. Eigenthümlich schien es mir, dass ich vor einem heftigen Gewitter, welches ich auf der Spitze des Uri-Rothstockes (nahezu 3000 m) erlebte, kein Ozon wahrnehmen konnte, trotzdem an allen Gegenständen die ich berührte, Funken übersprangen, zum Entsetzen meiner Führer, da wohl das Gewitter noch hoch über uns lag. Es folgte auch bald der drückenden Schwüle ein starker Hagelschlag, verbunden mit einem äusserst heftigen Winde, der uns geradezu umblies.

Elektrische Ausströmung und elektrische Spannung allein scheint demnach in der äusseren Atmosphäre nicht rasch Ozon-bildend zu wirken, wie ja auch Werner Siemens beim Wehen des Chamsin auf der Spitze der Pyramide des Cheops wohl die Ausströmung, aber keinen elektrischen Geruch wahrnehmen konnte. Ebenso ist es in den mit Teppich belegten Häusern New-Yorks bei der durch Centralheizung so ausgetrockneten Luft, eine beliebte Neckerei der Kinder, rasch auf dem Teppich gehend, elektrisch zu werden und die Anwesenden durch Funkenüberschlagen zu erschrecken, oder durch den vom Finger überspringenden Funken das Gas anzuzünden, wie ich dies selbst oft gethan, ohne dass ich jedoch jemals im Stande gewesen wäre, in einem solchen Hause eine Ozonreaction zu erhalten.

Regelmässige Gelegenheit entscheidende Beobachtungen über die Activirung des Sauerstoffs der Luft zu machen, hatte ich die verflossenen 7 Jahre, da ich täglich kurz vor oder nach Sonnenaufgang und kurz vor Sonnenuntergang den Hafen von New-York nach Staten-Island durchfuhr, im Sommer auch des Abends noch eine zweistündige Wasserfahrt, theilweise auf dem Ocean daran knüpfte. Es zeigte sich hierbei, dass jede stärkere Ozonreaction sowohl auf das Tetramethylparaphenylendiaminpapier als auf die Riechschleimhaut an die Anwesenheit von vertheiltem Nebel und directen Sonnenstrahlen geknüpft sei, und zwar, dass des Morgens nur die obersten Schichten des Nebels wo die Sonne hindurch erkannt werden konnte Ozon anzeigten, in den unteren Schichten der Ozongehalt sich verringerte, oder verschwand, sobald der Nebel dichter wurde, oder das Dampfboot aus einem Nebelthal in einen Nebelhügel eingefahren war, da ja die Nebelmassen die das Land oder das Wasser bedecken, wie Berg und Thal, oder eine hohe See abwechseln. Es geben in solchem Wassernebel immer nur die obersten von der Sonne direct getroffenen Nebelschichten eine stärkere Ozonreaction. Dieselbe tritt erst ein, nachdem die Sonne etwas über dem Horizont steht, wenn also die wässrige Atmosphäre am Horizonte die Sonnenstrahlen durchlässt und nicht mehr grösstentheils absorbirt.

Die geringste hochgelegene feine Wolkenschicht, wenn auch die Sonne noch so deutlich zu erkennen war, verhinderte das Eintreten einer bemerkbaren, raschen Bläuung des Tetramethylparaphenylendiaminpapiers, ebenso fehlte die Ozonreaction in dichtem tagelang dauerndem Nebel, es sei denn, dass die Nebel bei Südostwind, der vom Golfstrome und den Antillen kommend, schon ozonhaltig ist, sich bildeten. Im Abendnebel und den Nachtnebeln habe ich nur in seltenen Fällen, ebenfalls bei warmem Südostwind, Ozonreaction erhalten.

Regen von sehr tief liegenden Wolken gab starken Ozongehalt, Regen von hochliegenden niemals, so dass, bei einem Regen mit

Färbung meines Papieres es sich gewöhnlich bald aufhellte, Regen ohne Ozonreaction dagegen gewöhnlich eine lange Dauer hatte.

Starken Ozongehalt zeigt der äusserst feine Nebel, der an windstillen Herbst und Wintertagen bei klarem Himmel und Sonnenschein als kaum sichtbarer Dunst sich vom kalten Erdboden erhebt.

Schoene kam in Bezug auf das Wasserstoffsuperoyd der Luft, zu dem Schlusse, dass die Sonne in einer gewissen Beziehung zur Bildung desselben stehen müsse.

Meine Beobachtungen führen mich zur festen Ueberzeugung, dass die alleinige Ursache der Ozonbildung in der Atmosphäre in der Activirung des Sauerstoffs durch die Lichtstrahlen zu suchen sei. Die Spaltung des Sauerstoffmoleküls und die Umlagerung zu Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd erfolgt überall da, wo Sauerstoff aufgelöst oder auf porösen Körpern oder grossen Oberflächen im condensirten Zustande vorhanden ist, von denen der Platinschwamm, die Holzkohle, die Ackererde, die wichtigsten Beispiele darbieten. Dass die meisten pulverförmigen Körper färbend auf das Tetramethylparaphenylendiaminpapier wirken können, also sich wie activer Sauerstoff verhalten, besonders in directem Sonnenlichte und bei Anwesenheit von Wasser, steht im Einklang mit neueren Arbeiten über die Bildung des salpetrigsauren Ammoniaks im Erdboden, welche es wahrscheinlich machen, dass die Bildung der Salpetrigsauren und Salpetersauren Salze im Erdboden nicht mehr ausschliesslich den Mikroorganismen zugeschrieben werden kann. Ist die Activirung des Sauerstoffs auf Körpern mit grosser Oberfläche nachgewiesen, so ist auch die Bildung des Salpetrigsauren Ammoniaks erklärlich. Wie ich in Uebereinstimmung mit Hoppe-Seyler gefunden, verwandelt Wasserstoffsuperoxyd Ammoniak beim Stehen in wenigen Stunden, beim Kochen in wenigen Minuten in Nitrite, nachweisbar durch die schönen Reactionen von Griess.

Die Activirung des Sauerstoffs und die Bildung seiner Dauerform als Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd erfolgt nur dann in reichlichem Maasse, wenn Sauerstoff, Wasser und Sonnenstrahlen zusammentreffen, wie dies Schoenbein schon nachgewiesen hat und wie diese Thatsache ja seit Jahrtausenden zum Bleichen benutzt wird. Die Leichtigkeit, mit welcher der Sauerstoff unter den angegebenen Bedingungen, d. h. bei inniger Berührung des Sauerstoffs mit Wassertröpfchen von grosser Oberfläche durch die Lichtstrahlen activirt wird, die Atome des Sauerstoffsmoleküls also schon bei gewöhnlicher Temperatur so gelockert werden, wie dies sonst nur bei hohen Temperaturen oder bei sehr intensivem Kalk oder elektrischem Lichte der Fall ist, dass es in freie Atome gespalten wird, die sich zu Ozon und Wasserstoffsuperoxyd umlagern, ist nicht so merkwürdig, wenn wir bedenken, dass wir die Gase im aufgelösten Zustande oder die auf den Oberflächen

condensirten Gase nach Graham als in flüssigem Zustande vorhanden annehmen müssen, denselben also schon diejenige Energie als Wärme entzogen wurde, welche bei der Condensation zu dem flüssigen Zustande frei wird, andererseits aber die Reactionsfähigkeit der Atome durch die grosse Nähe der Moleküle wohl erhöht sein dürfte.

Die Bildung des Ozons der Atmosphäre ist trotz den Versuchen von Dessain und Tyndall über die Spaltung des Sauerstoffs durch das Licht als eine Folge der elektrischen Zustände der Atmosphäre betrachtet worden, und die Entstehung der elektrischen Spannung der Wolken, die Bildungsweise der Gewitter, wird meistens auf die Elektricität der Erde zurückgeführt. Obwohl die Möglichkeit der Ladung einer Wolke durch Influenz nicht ausgeschlossen ist, so sind doch den Theorien der Entstehung der Elektricität der Wolken durch Condensation des Wasserdampfes die Grundlagen entzogen worden, seitdem im hiesigen physikalischen Institut nachgewiesen wurde, dass bei der Condensation des Wasserdampfes keine Elektricität entstehe. Die andere Gewitterhypothese, welche das Gewitter auf die Reibung in der Luft zurückführen will, steht wohl auf ebenso schwachen Füssen, denn bekanntlich ist ja vor dem Gewitter die Luft kaum bewegt, wodurch bei dem mit Wasser nahezu gesättigten Zustande der Luft, dieselbe um so drückender schwül empfunden wird, Einwände, die der Reibungshypothese schon vor einem Jahrhundert gemacht wurden; so dürfte der mechanische Effect der Reibung wohl kaum ein nennenswerther sein, da ja bei starkem Wind, wo die Reibung vorhanden ist, selten Gewitter entstehen.

Findet, wie ich mit Sicherheit gefunden habe, eine Activirung des Sauerstoffs, eine Ozonbildung durch die Sonnenstrahlen immer in den obersten Nebelschichten der Wolke statt, so werden, wenn die Wolke sich von oben her vermehrt, d. h. immer neue Nebelschichten sich von oben her auf die Wolke ablagern, bei directem Sonnenlichte immer neue Ozonmengen gebildet werden, der ganze obere Theil der Wolke wird ozonhaltig, mit Ozon erfüllt sein.

Findet die Ablagerung neuer Wolkenschichten von unten her an die Wolke statt; so wird die Sonne die oberen Schichten zwar immer wieder auflösen, Ozon wird jedoch in der Wolke nur in geringer Menge sich bilden oder anhäufen können.

Das Ozon als solches besitzt starke elektrische Eigenschaften. Diese werden noch durch den Umstand vermehrt, dass nach Tyndall dem Ozon die Fähigkeit zukommt, je nach der Temperatur 30 bis 139 Mal mehr Lichtstrahlen zu absorbiren als der gewöhnliche Sauerstoff. Ist Ozon in einer Wolke in gewisser Dichte vorhanden, so wird diese Eigenschaft der Absorption der Lichtstrahlen sehr zur Geltung kommen, und rührt wohl daher die oft so dunkele Farbe der Gewitterwolken. Bei der Zersetzung des Ozons, die ja bei dunkeln

elektrischen Entladungen stattfindet, werden diese absorbirten Lichtstrahlen sowohl in Form von Licht, als auch in Form von Wärme, chemischer Energie oder Elektricität frei werden.

Beobachtet man eine alleinstehende Wolke, wie sie sich, besonders an der Küste, über einer Insel oder isolirten Landzunge bildet, so beobachtet man kurz nach dem Eintritt der Dämmerung öfter ein Leuchten ähnlich dem Wetterleuchten, aber dennoch verschieden.

Tyndall und von Bezold haben unzweifelhaft nachgewiesen, dass das gewöhnliche Wetterleuchten auf ferne Gewitter zu beziehen ist, doch ebenso sicher dürfte es sein, dass für ein gewisses Leuchten, zuweilen von donnerlosen Blitzen begleitet, wie sie Humboldt an einzelnen Wolken bei klarem Himmel in Südamerika beobachtete, die Ursache in der Wolke selbst zu suchen ist. Das Leuchten zieht sich ziemlich langsam über die Oberfläche einer oder mehrerer Wolken, von Oben nach Unten, oder von einer Seite nach der Anderen ziehend mit gelblichweissem oder röthlichem Lichte, die einzelnen Wolkentheile nacheinander aufhellend.

Ich habe vom Ocean aus eine derartige Wolke, welche sich gewöhnlich des Abends über der Halbinsel Staten-Island bildete, häufig von drei Seiten beobachten können, da die Dampfer die Wolke beinahe ganz umfahren. Ich bemerkte hierbei das eigenthümliche mit dem Phosphoresciren zu vergleichende Aufleuchten, häufig den ganzen Abend. Nach mehrmaligem Wetterleuchten erfolgt ein donnerloser Blitz zwischen einzelnen Theilen der Wolke, und meistens erst nach 2—3 Stunden entsteht das wirkliche Gewitter mit Blitz und Entladung zur Erde.

Die Elektricität der Erde wird bei klarem Himmel gewöhnlich als die negative angegeben. Die Elektricität der Luft als die positive, ebenso die der Wolken als die positive, nur ausnahmsweise wurden die Wolken negativ befunden.

Bei starkem Winde soll die Luftelektricität verschwinden, während des Gewitters eine wechselnde sein.

Palmieri findet die Wolke im Innern positiv von einem negativen Mantel umgeben, Colladon abwechselnde positive und negative Schichten, und noch heute gilt allgemein die Ansicht, die zuerst Wall[1]) ausgesprochen, dass die Gewitter elektrischen Ursprunges seien.

Alle Autoren, die sich mit den elektrischen Eigenschaften des Ozons beschäftigt haben, schreiben demselben starke negative elektrische Eigenschaften zu. Auch das Wasserstoffsuperoxyd entwickelt bei der Zersetzung Ozon mit negativ elektrischen Eigenschaften.

---

[1]) Die Literatur über diesen Gegenstand hat vor kurzem Dr. Lender in seinem Buche »Die Gase und ihre Bedeutung für den menschlichen Organismus« (Berlin 1885) zusammengestellt.

Ist in den der Sonne zugekehrten Schichten der Wolke Ozon vorhanden, so wird dieser Theil der Wolke stark negativ sich zeigen, und es ist selbstverständlich, dass die positive Luftelektricität angezogen wird und die der Erde zugewandte Wolkenseite positiv geladen erscheint.

Es ist wohl anzunehmen, dass in der Wolke oder den einzelnen Wolkenschichten von Zeit zu Zeit eine Ausgleichung der verschiedenen Elektricitäten durch dunkle Entladung stattfindet, hierbei wird wahrscheinlich das Ozon theilweise zersetzt, wie dies aus den Arbeiten von Houzeau und Berthelot mit grosser Wahrscheinlichkeit hervorgeht, die von dem Ozon absorbirt gewesenen Lichtstrahlen werden frei und erscheinen als das eigene Wetterleuchten der Wolke. In diesem Momente der Zersetzung des Ozons, durch die elektrische Entladung sind auch die Bedingungen vorhanden zur Bildung der Oxyde des Stickstoffs, und da eine Wasserzersetzung hierbei nicht ausgeschlossen ist, wohl auch zu der des Ammoniaks, ähnlich der Bildung des Ammoniaks aus Stickoxyd und Wasserstoff in Berührung mit Platinschwamm, da ja Ozon selbst, wie Carius und Andere nachgewiesen haben, den Stickstoff der Luft nicht oxydirt. Das Vorhandensein des salpetrigsauren Ammoniaks im Gewitterregen wäre dann auf dieselben Prozesse zurückgeführt, durch welche dasselbe im Laboratorium hergestellt werden kann.

Es wird so nach und nach die ganze obere Wolke negativ elektrisch werden, und wenn die elektrische Spannung zu gross wird, ein Ausgleich mit der Erde stattfinden, der Blitz zur Erde schlagen oder in seltenen Fällen auch umgekehrt von der Erde nach der Wolke zu.

Dass eine starke elektrische Spannung in den Gewitterwolken vorhanden sei, geht ja aus den Drachenversuchen Franklin's und de Nera's hervor, es muss dies ja auch der Fall sein, wenn, wie man sich in einer Gewitterwolke überzeugen kann, die Nebeltröpfchen schon eigentliche Regentropfen sind und in der Gewitterwolke dennoch in Suspension gehalten werden. Es bildet wohl jeder Wassertropfen einen kleinen Leydenfrost'schen Versuch, der Tropfen wird getragen durch die leichtere Dampfhülle des fortwährend verdampfenden Wassers.

Eine solch starke Verdampfung bei nicht bewegter Luft findet aber nur bei starker elektrischer Spannung statt. Hört mit dem Ausgleich der verschiedenen Elektricitäten mit dem Schlag zur Erde die elektrische Spannung und die damit verbundene starke Verdampfung in der Gewitterwolke auf, so sind die Tropfen plötzlich zu schwer geworden und fallen als grosse Tropfen kurz nach dem Blitze zur Erde.

Ich hätte mich nicht entschlossen, diese meine Ansichten jetzt zu veröffentlichen, wenn mir nicht voraussichtlich für längere Zeit die Gelegenheit fehlen wird, weitere Gewitterstudien, welche nur im Nebel oder an Gewitterwolken selbst gemacht werden können, zu treiben. Da Herr Schuchardt in Görlitz das für die Bestimmung des activen Sauerstoffs der Luft passende Tetramethylparaphenylendiaminpapier herstellen wird, welches eine rasche Ozonbeobachtung gestattet, so zweifle ich nicht, dass Fachleute, vielleicht bei Luftballonversuchen leicht im Stande sein werden, die von mir beobachteten Thatsachen zu prüfen und zu ergänzen.

Dass eine Spaltung der Sauerstoffatome und eine Condensation derselben zu Ozon unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen, wie dies Dessain für das Kalklicht, Tyndall für das elektrische Licht wahrscheinlich gemacht haben, stattfindet, würde auch den Wechsel des Sauerstoffgehaltes der Luft, welcher nach den Beobachtungen von v. Jolly und Walther Hempel wohl als bewiesen angenommen werden muss, erklären.

Bei klarem Himmel und Sonnenschein findet die Activirung des Sauerstoffs durch die Lichtstrahlen auf der Erdoberfläche auf der Ackerkrumme statt, da, wo Licht, Oberfläche und Wasser zusammentreffen. Die Erdoberfläche wird deshalb bei heiterm Himmel negativ erscheinen durch den auf dem Erdboden gebildeten activen Sauerstoff, die Luftelektricität deshalb die positive sein.

Bei bedecktem Himmel findet die Activirung des Sauerstoffes nur in den obersten Schichten der Wolken statt und dort ebenfalls die Zersetzung des Ozons unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak.

Das Zurückführen des elektrischen Zustandes der Luft und der Ursache der Gewitter direct auf die Energie der Lichtstrahlen der Sonne scheint mir wichtig genug, um meine Publikation zu rechtfertigen. Nach meiner Ansicht werden Gewitterwolken nur dann sich bilden, wenn die Condensation des Wasserdampfes, die Bildung der Wolke, von den oberen Luftschichten her erfolgt, so dass immer neue Nebelschichten mit den Sonnenstrahlen in Berührung kommen und durch das gebildete Ozon die Wolke stark negativ elektrisch geladen wird, entweder indem ein oberer, feuchter, warmer Luftstrom mit einem untern, kälteren Luftstrom zusammentrifft, und die Wolke als solche sich senkt, oder an Bergabhängen die warme, feuchte Luft emporsteigt, um in der Mitte des Thales über die kältere Luft zu fallen und sich zu condensiren.

Die elektrischen Erscheinungen der Atmosphäre entstehen durch die chemische Wirkung der Sonnenstrahlen, die elektrische Ladung der Luft und der Wolken ist also die Folge der in chemische Energie

umgesetzten Lichtstrahlen; die Elektricität ist nicht die Ursache der Ozonbildung, sondern es erscheint bei der Zersetzung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff ein Theil der chemischen Energie des Ozons in Form von elektrischer Spannung.

Berlin, im December 1886.

---

672. C. Wurster: Die Activirung des Sauerstoffes im Papierblatte.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Empfindlichkeit der beiden Reagenspapiere, die in den vorhergehenden Abhandlungen besprochen worden sind, lässt sich am Besten mit unseren gewöhnlichen Schreibpapieren demonstriren.

Bekanntlich vergilben die Papiere der neueren Zeit rasch im Lichte; die Holzstoffhaltigen Papiere verbräunen in kürzester Frist im directen Sonnenlichte. Diese Farbstoffbildung, die mit einer Activirung des Sauerstoffs verknüpft ist, wird bedingt durch das Vorhandensein des zum Leimen des Papieres benutzten Colophoniums, welches im Papier in feinster Vertheilung als freies Harz vorhanden ist und wie das Terpentin wirkt[1]). Das Tetramethylparaphenylendiaminpapier mit Wasser befeuchtet und zwischen mit Harz geleimtem Papiere gepresst, färbt das Papier nach wenigen Minuten blauviolett, während ein Harzfreies Papier, wie das mit thierischem Leim überzogene sich kaum färbt.

Der Holsschliff, welcher noch die gesammten, in Wasser unlöslichen Theile des Holzes enthält, wirkt besonders im Sonnenlichte stark oxydirend auf die Bestandtheile des Papieres ein. Viele Körper färben dieses geschliffene Holz oder das Papier, welches solches enthält, besonders das Anilin, die Sulfanilsäure, das Metaphenylendiamin, Phloroglucin u. s. w. Die Farbe, die das Metaphenylendiamin dem Papiere ertheilt, erinnert sehr an die Griess'sche Reaction, ohne dass es mir jedoch gelungen wäre, Salpetrige Säure in dem Holzschliff als das färbende Princip bis jetzt nachzuweisen.

Das Dimethylparaphenylendiaminpapier scheint ein sehr geeignetes Reagens darzustellen, um solch Holzstoffhaltiges Papier, welches zu Büchern nicht verwendet werden sollte, wie dies vor Kurzem Wiessner

[1]) C. Wurster, diese Berichte X, 1794.

ausgeführt, zu erkennen und den Procentgehalt eines Papieres an Holzstoff annähernd zu bestimmen, was bis jetzt nicht möglich war. Presst man das befeuchtete Dimethylparaphenylendiaminpapier zwischen ein Holzschliffhaltiges Blatt, so färbt sich dieses tief fuchsinroth. Das nur harzhaltige Papier färbt das Diderivat nur zart rosa.

Noch grösser sind die Unterschiede, wenn man die Reaction mit gewogenen Papierstreifen in Probirröhren vornimmt und einige Tropfen Essigsäure oder Thonerdesulfat zusetzt, wobei nach kurzer Zeit bei Anwesenheit einiger Stückchen Dimethylparaphenylendiaminpapieres die Holzstoffhaltigen Papiere sich fuchsinroth färben, und so colorimetrisch die Menge des geschliffenen Holzes erkennen lassen. Ich werde suchen, Herrn Schuchardt in Görlitz zu veranlassen, mit den beiden Reagentien eine Farbenscala für den Procentgehalt der Papiere an Holzschliff darzustellen.

Berlin, im December 1886.

Gad's Abtheilung des physiologischen Instituts.

---

673. E. Baumann: Ueber eine einfache Methode der Darstellung von Benzoësäureäthern.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Bringt man in Wasser gelöste Alkohole mit Benzoylchlorid zusammen und schüttelt mit Natronlauge bis zur bleibenden alkalischen Reaction, so erhält man die Ester der Benzoësäure. Diese Reaction lässt sich mit Vortheil benutzen, um die Gegenwart kleiner Mengen von Alkohol, auch bei starker Verdünnung, nachzuweisen[1]). Sie eignet sich aber ganz besonders, um die Ester der verschiedenen Kohlenhydrate zu gewinnen. Man kann den Versuch leicht so einrichten, dass eine grössere oder geringere Anzahl von Benzoylgruppen eingeführt wird. Hierbei entstehen immer Gemenge mehrerer Ester, welche mitunter nur schwer von einander getrennt werden können. Die Ausbeute ist eine reichliche, und das Estergemenge ganz farblos. In einzelnen Fällen halten die Ester Benzoylchlorid sehr energisch

[1]) Ich bediene mich dieser Reaction schon seit längerer Zeit, um beim gerichtlichen Nachweis des Alkohols aus dem gebildeten Benzoëester die Menge des Alkohols annähernd zu schätzen. Auch geringe Spuren von Methylalkohol im Aceton lassen sich leicht durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge erkennen.

fest, so dass wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge erforderlich ist, um ein chlorfreies Product zu erhalten.

Auf die Ausbeute und Zusammensetzung der Ester ist von grossem Einfluss die Concentration der mit Benzoylchlorid und Natronlauge zu behandelnden Substanz. Es gelingt nie, aus einer mässig concentrirten Lösung, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Benzoylchlorid, das Kohlehydrat völlig in das Gemenge der in Wasser unlöslichen Ester umzuwandeln.

5 g Traubenzucker in 15 g Wasser gelöst, wurden mit 210 ccm Natronlauge von 10 pCt. vermischt, und die Lösung mit 30 ccm Benzoylchlorid, welche auf einmal zugesetzt wurden, so lange geschüttelt, bis kein Geruch von Benzoylchlorid mehr wahrnehmbar blieb. Das so gebildete Estergemenge wog an 13 g; es stellt eine weisse, undeutlich krystallisirte Substanz dar, welche bei 60—64° schmilzt und erweist sich als ein Gemenge von Estern, dessen Zusammensetzung einem Tetrabenzoyltraubenzucker sehr nahe kommt:

	Ber. für $C_6H_8O_6(C_7H_5O)_4$		Gefunden
C_{34}	408	68.45	68.82 pCt.
H_{18}	28	4.69	4.95 »
O_{10}	160	26.85	— »
	596	99.99	

Der Ester ist in Wasser völlig unlöslich, er löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol; beim langsamen Verdunsten dieser Lösungen krystallisirt ein Teil der Substanz, während der grössere Teil als allmälig erstarrender Syrup zurückbleibt.

Setzt man das Benzoylchlorid allmälig zu der verdünnten alkalischen Traubenzuckerlösung, so resultiren flüssige oder halbflüssige Producte, welche mit dem von Berthelot dargestellten Dibenzoyl-Traubenzucker grösste Aehnlichkeit besitzen.

Die mehrfach benzoylirten Traubenzucker sind sehr beständig; durch Kochen mit Säuren und Alkalien werden sie nur langsam zerlegt; dabei erhält man neben der abgespaltenen Benzoësäure, wie es scheint, andere Producte, als bei der Einwirkung dieser Reagentien auf den Traubenzucker selbst. Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen mit den Estern des Traubenzuckers nur langsam reducirt. Bei ein- und zweifach benzoylirtem Traubenzucker tritt diese Reaction noch ziemlich leicht ein; bei den Estern mit einer grösseren Zahl von Benzoylgruppen findet keine wahrnehmbare Reduction mehr statt, auch wenn man sie längere Zeit mit Fehling'scher Lösung und überschüssiger Kalilauge kocht.

Dieses Verhalten und die gänzliche Unlöslichkeit der Ester in Wasser und Alkalien kann man benutzen, um sehr geringe Mengen von Traubenzucker nachzuweisen, und insbesondere den letzteren von anderen Körpern abzuscheiden. 1—2 mg Traubenzucker in 100 ccm

Wasser gelöst, geben beim Schütteln mit 2 ccm Benzoylchlorid und der entsprechenden Menge von Natronlauge einen sehr bemerkbaren, flockigen Niederschlag des benzoylirten Traubenzuckers.

Im normalen Harn sind mehrere Substanzen enthalten, welche beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge in Wasser und Alkalien unlösliche Ester bilden; nach vorläufigen Versuchen scheint hierbei immer etwas von einem benzoylirten Traubenzucker ausgefällt zu werden. Gelingt es, bei dieser Probe andere Stoffe ausser dem Traubenzucker vollkommen auszuschliessen, so ist dieselbe geeignet, Spuren dieses Kohlehydrats, welche auf anderem Wege nicht entfernt sicher nachgewiesen werden können, noch erkennen zu lassen.

Ueber diese Versuche hoffe ich bald eingehender in der Zeitschrift für physiologische Chemie zu berichten.

Ebenso wie aus dem Traubenzucker lassen sich aus allen löslichen Kohlehydraten und den Glycosiden Benzoylverbindungen gewinnen. Die Producte aus dem Rohrzucker halten energisch Benzoylchlorid zurück.

Ein beim Schütteln einer Lösung von 5 g Rohrzucker in 15 g Wasser mit 210 ccm Natronlauge von 10 pCt. und 30 ccm Benzoylchlorid gewonnenes Estergemenge stellte eine krystallinische Substanz dar, deren Zusammensetzung dem Hexabenzoyl-Rohrzucker sehr nahe kommt.

Ber. für $C_{12}H_{16}O_{11}(C_7H_5O)_6$		Gefunden
C	67.08	66.97 pCt.
H	4.76	5.18 »

Aehnliche Estergemenge mit grösserer oder kleinerer Zahl von Benzoylgruppen wurden aus verschiedenen Glycosiden, dem Glycogen-Dextrin dargestellt; vorläufig soll von den hierher gehörigen Substanzen nur eine Benzoylverbindung des Glucosamins noch erwähnt werden, welche sehr leicht im reinen Zustande gewonnen werden kann. 5 g salzsaures Glucosamin in 20 g Wasser gelöst lieferten beim Schütteln mit 20 ccm Benzoylchlorid und 140 ccm Natronlauge von 10 pCt. 11.5 g einer krystallinischen Masse des Estergemenges. Letzteres giebt an Alkohol in der Kälte die Ester mit geringerer Zahl von Benzoylgruppen ab. Der in kaltem Alkohol schwer lösliche Rückstand liefert bei einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol lange Nadeln von Tetrabenzoylglucosamin, welches bei 197—198° unter Bräunung schmilzt.

Analyse:

Ber. für $C_6H_9NO_5(C_6H_5CO)_4$			Gefunden		
C_{34}	408	68.57	68.5	69.01	pCt.
H_{29}	29	4.87	5.04	4.77	»
N	14	2.35	2.30	—	»
O_9	144	24.20			
	595	99.99			

Die Bildung des Tetrabenzoylglucosamins zeigt an, dass das Glucosamin 4 alkoholische Hydroxylgruppen enthält. Es wäre freilich möglich, dass auch in die Amidgruppe ein Benzoylrest eingetreten wäre. Allein eine solche Annahme wird widerlegt durch den Umstand, dass das Tetrabenzoylglucosamin sich leicht mit Jodmethyl verbindet und dass Ammoniak und Ammoniakbasen bei der vorliegenden Art der Benzoylirung nicht substituirt werden. Amidosäuren können dagegen unter denselben Umständen wie Alkohole in wässriger Lösung benzoylirt werden, wie J. Baum[1]) kürzlich gezeigt hat.

Das Tetrabenzoylglucosamin ist in Wasser unlöslich, es löst sich schwer in Alkohol, sehr leicht in Chloroform, schwerer in Aether. Es giebt mit starken Säuren nur unbeständige Salze, welche schon durch Wasser zersetzt werden. Beim Kochen mit Alkalien wird es unter geringer Braunfärbung allmählich vollständig zersetzt, indem Benzoësäure und aller Stickstoff in Form von Ammoniak abgespalten werden. Die Zersetzung dieses Benzoylesters durch Alkalien führt, wie es scheint, zu anderen Producten als diejenige des Glucosamins selbst, welches unter Bildung schwarzbraun gefärbter Massen durch Alkalien zerlegt wird. Ledderhose hat bei dieser Zersetzung neben Milchsäure Brenzcatechin erhalten, dieselben Producte, welche, wie Hoppe-Seyler zuerst gezeigt hat, bei der Einwirkung von Alkalien auf die verschiedensten Kohlehydrate gebildet werden.

Neben dem Tetrabenzoylglucosamin entstehen bei der oben geschilderten Reaction mehrere Ester mit geringerer Anzahl von Benzoylresten. Die Bildung dieser Körper gelingt nicht beim Erhitzen des Glucosaminsalzes mit Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid, weil hierbei weitere Zersetzung eintritt. Die Bildung jener Körper ist auch deshalb bemerkenswerth, weil, wie Tiemann und Ledderhose übereinstimmend gefunden haben, das Glucosamin sonst sehr schwer jeder Art von Substitution zugänglich ist.

Das Glycerin bildet beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge ein festes Estergemenge, welches zum grössten Theil aus Glycerin-Dibenzoat besteht. Dieses krystallisirt aus Petroläther in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 70°; in Alkohol, Aether, Chloroform ist dieser Ester sehr leicht, in Wasser unlöslich.

Analyse:

	Ber. für $C_3H_5{<}^{OH}_{(C_7H_5O_2)_2}$		Gefunden
C_{17}	204	68.00	68.18 pCt.
H_{16}	16	5.03	5.19 »
O_5	80	—	— »
	300		

[1]) Zeitschr. für physiol. Chemie. 9, 465.

Die Bildung der Glycerinester erfolgt sehr leicht; bei genügendem Ueberschuss von Benzoylchlorid wird das Glycerin der Lösung beinahe völlig entzogen. Filtrirt man ab und schüttelt das Filtrat mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so erhält man noch eine geringe Menge des Esters, und die Lösung ist dann frei von Glycerin. Man kann daher wahrscheinlich diese Reaction, obwohl sie ein Gemenge von Estern liefert, benutzen, um in Getränken das Glycerin auf einfache Weise quantitativ zu ermitteln; es käme hierbei wesentlich darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter welchen ein Product von constanter Zusammensetzung gebildet wird.

Freiburg i. Br., den 11. December 1886.

---

674. Carl Heyer: Zur Wasserbestimmung in Strontiandihydrat.

(Eingegangen am 20. December).

Der soeben erschienene Artikel des Herrn A. Finkener »Ueber das Verhalten des Strontiumoxydhydrates gegen trockene Kohlensäure« (Diese Ber. XIX, 2958—2963) veranlasst mich, meinen Standpunkt in dieser Sache zu wahren.

Die von mir zuerst gemachte Beobachtung, dass beim Behandeln von Strontiumoxyd mit Wasserdampf sich Strontiandihydrat $SrO, 2H_2O$ als eine wohl charakterisirte chemische Verbindung bildet, ist trotz meiner am 25. März 1885 dem Kaiserlichen Patentamte eingereichten Analysen und kürzlich (Diese Ber. XIX, 2684—2690) veröffentlichten Versuche und ungeachtet der von Herrn Degener dafür beigebrachten analytischen Beweismittel in starken Zweifel gezogen worden.

Nachdem jedoch jetzt auch Herr R. Finkener durch drei Versuche dargethan hat, dass 1 Mol. Strontiumoxyd beim Behandeln mit Wasserdampf genau 2 Mol. Wasser aufnimmt, dürfte auch für Alle, welche mit Herrn Scheibler bisher noch annahmen, dass bei obiger Behandlung Strontianmonohydrat oder ein zufälliges Hydratgemisch von Monohydrat und einem wasserreicheren Hydrat entstehe, die Bildung von Strontiandihydrat auf dem von mir angegebenen Wege endgültig erwiesen sein.

Wenn nun in dieser Beziehung die Arbeiten des Herrn Finkener die Ergebnisse meiner Versuche durchaus bestätigen, so hat anderer-

seits Herr Finkener bei Einwirkung trockener Kohlensäure auf dieses Strontiandihydrat in einigen Punkten von meinen Ergebnissen merkwürdige Abweichungen erhalten, welche es durch Annahme eines krystallwasserhaltigen, neutral reagirenden basischen Strontiumcarbonates zu erklären sucht.

Die Existenz eines solchen Carbonates erscheint mir indess unvereinbar mit folgenden Beobachtungen:

a) Ich habe bei fast allen Analysen nach Beendigung der Wasserbestimmung durch starkes Erhitzen der Kugelröhre geprüft, ob das in derselben befindliche Carbonat noch Wasser enthalte und habe nie weder eine Gewichtsabnahme noch einen Anstrich von Wasser constatiren können. Die Gewichtszunahme der Kugelröhre konnte also nur durch aufgenommene Kohlensäure bedingt sein, und da ich sie stets ausgezeichnet stimmend fand mit der durch Rechnung verlangten Menge, so habe ich unterlassen, eine nochmalige directe Bestimmung des Kohlensäuregehaltes dieses Carbonates auszuführen. (Herr Dr. Degener hat übrigens, wie er mir selber mittheilt, das Carbonat in der Kugelröhre im Kohlensäurestrome auf dunkle Rothgluth erhitzt und dabei ein vollkommen neutrales Product erhalten.)

b) Wäre trotzdem bei meinen Analysen im Kugelrohr Wasser zurückgeblieben, so hätte ich, wie dies bei den Versuchen des Herrn Finkener der Fall ist, im Absorptionsapparat umsoviel weniger Wasser finden müssen, die Zunahme desselben hat mir aber stets die vorher berechnete Menge Wasser ergeben.

Dies könnte nur dadurch erklärt werden, dass höchst wunderbarer Weise bei allen meinen Versuchen die Schwefelsäure des Absorptionsapparates genau soviel Kohlensäure zurückgehalten hätte, als Wasser im Kugelrohr zurückgeblieben wäre. Diese an und für sich schon wenig wahrscheinliche Möglichkeit ist jedoch völlig ausgeschlossen, da ich stets den Absorptionsapparat so lange erwärmt oder so lange Luft durch denselben geleitet habe, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand.

Da ich also bei meinen Versuchen constatirt habe, dass

I. im Absorptionsapparat die richtige Menge Wasser sich fand und

II. in demselben kein Kohlensäuregas absorbirt geblieben war, dass ferner

III. der Inhalt der Kugelröhre genau die berechnete Menge Kohlensäure aufgenommen hatte, dagegen

IV. auch bei starkem Erhitzen kein Wasser mehr abgab, so kann ich den von Herrn Scheibler meinen Arbeiten gemachten Vorwurf »grober Selbsttäuschung« nicht zu Recht anerkennen und muss auch trotz der Versuche des Herrn Finkener

die von mir angegebene Wasserbestimmungsmethode für durchaus richtig halten.

Eine Erklärung der merkwürdigen Abweichungen der von Herrn Finkener erhaltenen Resultate gegenüber den Ergebnissen meiner Arbeiten erblicke ich darin, dass Herr Finkener bei der Wasserbestimmung viel zu grosse Mengen Strontiandihydrat in Arbeit genommen hat.

Ich habe gefunden, dass man im Interesse raschen Arbeitens und um ganz sicher zu sein, dass kein Dihydrat unzersetzt in der Kugelröhre bleibt, gut thut, nicht mehr als 0.5 g Dihydrat anzuwenden, Herr Finkener hat dagegen bei Versuch I. 5.5450 g, bei Versuch II, 5.4874 g Dihydrat (für Versuch III. sind keine Zahlen für Kohlensäure- und Wassergehalt angegeben), also mehr als die zehnfache Menge der Einwirkung trockener Kohlensäure dargeboten.

Auch wenn das Dihydratpulver zwischen Glasperlen gut vertheilt gewesen und die Kugelröhre öfter gedreht worden wäre, so wäre kaum anzunehmen, dass solche grosse Mengen Dihydrat in der angegebenen Weise vollkommen in Carbonat umgewandelt werden können. Krusten von raschgebildetem Carbonat haben eingeschlossenes Hydrat auch bei noch so langer Einwirkung von Kohlensäure unzersetzt erhalten, und die Masse hat dann auch beim »Befeuchten« (ja sogar beim Digeriren) mit Wasser vollkommen neutral reagirt. (Genau dieselbe Erscheinung habe ich bei Einwirkung trockener Kohlensäure auf krystallisirtes Hydrat $SrO, 9H_2O$, wenn dasselbe nicht sehr fein gepulvert und in geringen Mengen angewandt wurde, wiederholt beobachtet.)

So musste im Absorptionsapparat zu wenig Wasser gefunden werden, während der Inhalt der Kugelröhre zu wenig Kohlensäure und noch Wasser (resp. unzersetztes Dihydrat) enthielt, welch letzteres bei stärkerem Erhitzen unter Zersprengung der Carbonatkrusten noch Wasser abgab und nun natürlich einen stark alkalischen Rückstand hinterliess.

Diese Erklärug erscheint mir weit ungezwungener als die Annahme eines neutral reagirenden basischen Strontiumcarbonates mit Krystallwasser.

Dessau, den 18. December 1886.

675. Wilhelm Wislicenus: Ueber Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 21. December.)

Lässt man Oxalester und Essigester unter den später beschriebenen Bedingungen auf Natrium einwirken, so vereinigen sie sich damit unter Wasserstoffentwickelung und Alkoholabspaltung zu einer krystallisirten Natriumverbindung. Dieser Körper verhält sich dem Natracetessigester ähnlich und ist offenbar das Natriumderivat eines neuen Ketonsäureesters von der Formel

$$(H_5C_2)O_2C.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$$

welcher den Namen Oxalessigester führen möge.

Zu seiner Darstellung werden 20 g Oxalester in 100 g absolutem Aether gelöst und 3 g Natrium in Drahtform zugegeben. Es tritt dabei keine Reaction ein. Hierauf werden 12 g reiner Essigester durch einen Tropftrichter langsam hinzugefügt. Unter Wasserstoffentwickelung und Dunkelfärbung der Flüssigkeit löst sich das Metall, und nach 12 Stunden ist der Inhalt des Kolbens breiig erstarrt. Die Substanz erscheint nach dem Abfiltriren, Waschen mit absolutem Aether und Trocknen über Schwefelsäure als schwach gelbliches Pulver, welches aus heissem absolutem Alkohol in mikroskopisch kleinen, verfilzten Nädelchen krystallisirt. Der Natriumgehalt war der von der Formel $C_8H_{11}O_5Na$ geforderte: gefunden 10.97 pCt., berechnet 10.95 pCt. Gewöhnlich betrug die Ausbeute 60 pCt. vom angewandten Oxalester, oft aber viel mehr. In Wasser löst sich die Natriumverbindung, bleibt aber dabei nicht lange unverändert. Die Lösung giebt Niederschläge mit Chlorbaryum, Chlorcalcium, Kupfersulfat und Silbernitrat. Die Silberverbindung zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Spiegelbildung.

Zersetzt man die Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man den Oxalessigester als ziemlich dickflüssiges, fast farb- und geruchloses Oel, welches sich beim Erhitzen vollständig zersetzt und deshalb durch Destillation nicht zu reinigen ist. Eisenchlorid ruft in der verdünnt alkoholischen Lösung eine intensiv dunkelrothe Färbung hervor, welcher die violette Nuance der entsprechenden Acetessigesterreaction mangelt. Die Substanz reagirt sauer, löst sich in Alkalien und giebt mit Barytwasser einen Niederschlag.

Die oben angeführte Formel wird durch nachstehende Versuche bewiesen.

Beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder Barytwasser entstehen Oxalsäure und Essigsäure; bei der Einwirkung verdünnter 10 procentiger Schwefelsäure in der Wärme löst sich das Oel unter Kohlensäureentwickelung; gleichzeitig bildet sich neben Alkohol Brenz-

traubensäure. Die letztere wurde durch ihr charakteristisches Phenylhydrazinderivat nachgewiesen. (Schmelzpunkt 190° bei raschem Erhitzen.) Gefunden 15.7 pCt. Stickstoff, auf $C_9 H_{10} N_2 O$ berechnet 15.7 pCt.

Diese Beobachtung erinnert an eine Notiz von Beilstein und Wiegand[1]), welche bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Isodibrombernsteinsäure statt der erwarteten zweibasischen Ketonsäure $COOH.CO.CH_2.COOH$ Kohlensäure und Brenztraubensäure erhielten.

Die beiden Reactionen des Oxalessigesters entsprechen vollständig der Säure- und Ketonspaltung des Acetessigesters. Sie lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$COOC_2H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 3H_2O = 2C_2H_5OH + COOH.COOH + CH_3.COOH$$

und

$$COOC_2H_5.CO.CH_2.COOC_2H_5 + 2H_2O = 2C_2H_5OH + CO_2 + CH_3.CO.COOH.$$

Schwieriger ist es, eine Verseifung ohne Lösung der Kohlenstoffkette zu bewirken. Ich benutzte dazu die Methode von Ceresole[2]), welche zur Darstellung der freien Acetessigsäure geführt hat. Beim Oxalessigester führt sie aber nur zu einer theilweisen Verseifung. Es entsteht ein Oel, welches nach einigem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrt. Dieselbe muss durch Umkrystallisiren aus Benzol von einer kleinen Menge Oxalsäure befreit werden und bildet dann kleine, sternförmig gruppirte Nädelchen, welche stark saure Reaction und sauren Geschmack besitzen, in Alkohol, Aether und Wasser sich sehr leicht lösen und unscharf bei etwa 90° schmelzen.

Die Analyse ergiebt die Formel $C_6H_8O_5$, und diese Zusammensetzung lässt die Substanz als den Monoäthylester der Oxalessigsäure erscheinen.

	Gefunden	Berechnet
C	44.80	45.00 pCt.
H	5.05	5.00 »

Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung, mit salzsaurem Phenylhydrazin einen schön krystallisirten Niederschlag. Das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Spiegelbildung.

Eine weitere Verseifung ist noch nicht gelungen, da ein grösserer Ueberschuss von Kali die Folge hat, dass sich die Menge der Oxalsäure zu Ungunsten der Ausbeute an Monoäthylester vermehrt.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1499.
[2]) Diese Berichte XV, 1872.

Die erwähnten Thatsachen lassen wohl keinen Zweifel mehr über die Natur des Oxalessigesters zu, und damit bietet sich die Aussicht, dass sich hier alle beim Acetessigester gefundenen Reactionen wiederholen werden. Der Oxalessigester verdient wohl dadurch noch Interesse, dass er α- und β-Ketonsäureester zugleich ist und als eine neue Zwischenstufe in der Reihe von der Bernsteinsäure zur Dioxyweinsäure angesehen werden kann.

Dass er in der That ähnlich wie der Acetessigester als Ausgangsmaterial zu weiteren Synthesen geeignet ist, beweist die Untersuchung des Phenylhydrazinderivates. Dasselbe entsteht aus Oxalessigester direct oder in ätherischer Lösung oder durch Versetzen der wässrigen Lösung der Natriumverbindung mit salzsaurem Phenylhydrazin. Es krystallisirt in Blättchen und ist bei höherer Temperatur unbeständig.

Nach L. Knorr[1]) verliert Phenylhydrazinacetessigester beim Erwärmen Alkohol und geht in »Methyloxychinizin« über nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{16}N_2O_2 = C_2H_5OH + C_{10}H_{10}N_2O\,.$$

Durch Kochen des Phenylhydrazinoxalessigesters mit Wasser und Verseifen des öligen Productes mit Kalilauge wurde eine in Nädelchen krystallisirte Säure von der erwarteten Formel $C_{10}H_8N_2O_3$ erhalten. Man kann ihre Entstehung durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$C_8H_{12}O_5 + C_6H_5N_2H_3 = H_2O + C_{14}H_{18}N_2O_4$$

(Phenylhydrazinoxalessigester.)

$$C_{14}H_{18}N_2O_4 = C_2H_5OH + C_{12}H_{12}N_2O_3$$

$$C_{12}H_{12}N_2O_3 + H_2O = C_2H_5OH + C_{10}H_8N_2O_3$$

	Gefunden	Berechnet
C	58.79	58.82 pCt.
H	4.22	3.92 »
N	13.74	13.72 »

Diese Säure giebt die Reactionen der Chinizinderivate: mit Eisenchlorid in heisser wässriger Lösung einen blauen Farbstoff, mit salpetriger Säure ein rothes Nitrosoderivat. Sie zersetzt sich bei etwa 250°, ohne zu schmelzen, und löst sich leicht in Alkohol, schwer in heissem Wasser, kaum in Aether und kaltem Wasser.

Was nun die Bildung des Natriumoxalessigesters anlangt, so ist sie der Acetessigestersynthese analog. Nimmt man mit Baeyer[2]) an, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Essigester zunächst der hypothetische Natriumessigester $CH_2Na\,.\,COOC_2H_5$ entsteht, welcher dann mit einem weiteren Molekül Essigester zum Acetessigester zusammentritt, so kann man sich leicht folgendes Bild machen:

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2032.

[2]) Diese Berichte XVIII, 3454.

Bei dem in dieser Abhandlung beschriebenen Versuche findet der Natriumessigester im Augenblicke seiner Entstehung keinen freien Essigester, dagegen einen Ueberschuss von Oxalester vor und die Reaction wird sich folgendermaassen vollenden:

$$\begin{array}{l}\dot{C}OOC_2H_5\\ \dot{C}O\,|\,OC_2H_5\\ \dot{C}H\,|\,H\,|\,Na\\ \dot{C}OOC_2H_5\end{array} = C_2H_5OH + \begin{array}{l}\dot{C}OOC_2H_5\\ \dot{C}O\\ \dot{C}H_2\\ \dot{C}OOC_2H_5\,.\end{array}$$

Es ist dies meines Wissens das erste Beispiel, dass sich zwei verschiedene Ester durch Natrium verketten lassen, und es liegt nahe, durch Anwendung anderer Säureester diese Synthese von β-Ketonsäureestern zu verallgemeinern. Ich bitte deshalb, mir diese bereits begonnenen Versuche, sowie die Untersuchung des Oxalessigesters für einige Zeit zu überlassen.

676. H. Ost und A. Mente: Ueber das Oxalimid.

(Eingegangen am 21. December.)

Um zu Spaltungsproducten des Pyridins zu gelangen, haben wir u. a. salpetrige Säure auf Komenaminsäure (Dioxypyridincarbonsäure) einwirken lassen. Bei Gegenwart von Wasser tritt vollständiger Zerfall der Komenaminsäure zu Oxalsäure, Blausäure u. s. w. ein; wenn man dieselbe aber in Eisessig suspendirt und unter mässiger Abkühlung Salpetrigsäureanhydrid einleitet, so entsteht neben der in Lösung gehenden Oxalsäure ein krystallinischer, stickstoffhaltiger Körper in geringer Menge, welcher in Eisessig nur wenig löslich ist.

Das Krystallpulver wird durch kochendes Wasser zersetzt, lässt sich aber aus Wasser von 60° unverändert umkrystallisiren und besitzt die Zusammensetzung des bisher nicht bekannten Oxalimids $\begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\!\!>\!NH$.

Es ist uns gelungen, denselben Körper von der Oxalsäure ausgehend zu gewinnen, und zwar aus Oxaminsäure durch Abspaltung von Wasser mit Phosphorpentachlorid:

$$\begin{array}{l}\dot{C}ONH_2\\ \dot{C}OOH\end{array} = \begin{array}{l}CO\\ CO\end{array}\!\!>\!NH + H_2O.$$

Man stellt nach unseren Erfahrungen die Oxaminsäure am besten aus saurem Ammonoxalat dar. Man erhitzt unter gutem Durchrühren auf 140°, bis die Masse zähe wird, zieht mit Ammoniakwasser aus, führt in das schwer lösliche oxaminsaure Baryum über, dies mit Ammonsulfat in das Ammonsalz, dessen Lösung sich auf dem Wasserbade unzersetzt eindampfen lässt, und fällt kalt mit Salzsäure. Ausbeute bis 16 pCt. der Oxalsäure.

Aus der Oxaminsäure durch Erhitzen für sich oder mit Phosphorpentoxyd erhielten wir das Imid nicht, wohl aber mit den Chloriden des Phosphors. 20 g Oxaminsäure, mit 50 g Penta- und 20 g Oxychlorid versetzt, entwickeln schon bei gewöhnlicher Temperatur Salzsäure, man erwärmt bis 80—90°, trägt die braune harzige Masse in Eiswasser ein, erwärmt dann auf 40°, filtrirt die gelösten harzigen Stoffe ab und zieht den Rückstand mit Wasser von 60° aus, woraus beim Erkalten das Oxalimid ziemlich rein auskrystallisirt. Durch Lösen in stark verdünntem erwärmtem Ammoniak, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Wasser kann es von etwa beigemengtem Oxamid getrennt und vollends gereinigt werden. Ausbeute 3 pCt. der Oxaminsäure.

Analysen.

I. 0.3202 g der aus Komenaminsäure dargestellten Substanz gaben 0.3935 g Kohlensäure und 0.0463 g Wasser; 0.3270 g gaben 56 ccm Stickstoff bei 20° t und 761 B.

II. 0.3785 g, aus Oxalsäure dargestellt, gaben 0.468 g Kohlensäure und 0.056 g Wasser; 0.161 g gaben 27.7 ccm Stickstoff bei 14° t und 750 B.

	Gefunden I.	II.	Ber. für C_2O_2NH
C	33.52	33.72	33.80 pCt.
H	1.60	1.64	1.41 »
N	19.62	19.7	19.72 »

Oxalimid krystallisirt in schön ausgebildeten, stark glänzenden, farblosen, anscheinend monoklinen Prismen, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heissem mehr, leichter in warmem Ammoniakwasser; es reagirt neutral.

Durch Kochen mit Wasser wird es rasch zersetzt unter reichlicher Bildung von Oxamid und Oxalsäure. Diese Zersetzung schien dafür zu sprechen, der Körper sei nicht Oxalimid, sondern das polymere Dioxaldiamid $\begin{matrix} CO.NH.CO \\ CO.NH.CO \end{matrix}$; doch wäre alsdann ein Zerfall in gleiche Moleküle Oxamid und Oxalsäure zu erwarten, was nicht der Fall ist; mehrere Proben gaben, mit Wasser einige Zeit gekocht, 58.1 pCt., 34.1 pCt., 28.1 pCt. Oxamid neben 32.3 pCt., 52.7 pCt. resp. 63.8 pCt. Oxalsäure (berechnet für gleiche Moleküle: 62 pCt. Oxamid und 63.4 pCt. Oxalsäure; Oxamid wurde unter gleichen Be-

dingungen nicht merklich zersetzt). Zudem ist die Bildung von Oxamid auch aus Oxalimid so zu erklären, dass dieses mit Wasser zunächst Ammoniak abspaltet, welches sich mit noch unverändertem Oxalimid zu Oxamid vereinigt (s. u.). Da ausserdem die Entstehung eines Dioxaldiamids aus Komenaminsäure mittelst salpetriger Säure kaum zu deuten sein würde, so ist die Annahme, dass hier wirklich das einfache Oxalimid vorliegt, mehr als wahrscheinlich[1]).

Mit concentrirtem wässrigem Ammoniak übergossen, löst sich Oxalimid auf und scheidet sehr rasch Oxamid aus, analog der Umwandlung von Succinimid in Succinamid. Eine kalt gesättigte Lösung von Oxalimid, mit Quecksilberchlorid versetzt, giebt beim Stehen ein krystallinisches Quecksilbersalz, welches in Wasser unlöslich und analog dem Succinimidsalz nach der Formel $\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!\!>\!N.HgCl$ zusammengesetzt ist.

0.2045 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0.155 g Schwefelquecksilber; 0.323 g desselben Salzes gaben 0.152 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet
Hg	65.3	65.4 pCt.
Cl	11.6	11.6 »

Die Bildung von Oxalimid aus Komenaminsäure liefert einen weiteren Beitrag zu der Frage, ob die stickstoffhaltigen Derivate der Mekonsäure und Cumalinsäure Substitutionsproducte eines hydroxylhaltigen Oxypyridins $C_5H_4N.OH$ oder eines imidhaltigen Pyridons $C_5H_4O.NH$ sind. Während die Bildung einer Oxypyridincarbonsäure aus Chlorpyridincarbonsäure für das Vorhandensein eines Hydroxyls spricht[2]), sprechen die von v. Pechmann, Lieben und Haitinger mitgetheilten Thatsachen und ebenso die Entstehung von Oxalimid aus Komenaminsäure zu Gunsten der letzteren Auffassung.

[1]) Auch hat es nicht gelingen wollen, diesen Körper aus Oxalsäure und Oxamid nach Analogie der Ureïde zusammenzusetzen.

[2]) Journ. für pr. Chem. XXIX, 64.

677. Eug. Lellmann und O. Bonhöffer: Ueber eine Methode, die Carboxylgruppe in aromatische Kohlenwasserstoffe einzuführen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. December.)

Nach Versuchen von Friedel, Crafts und Ador lassen sich durch die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Chloride der Carbonsäuren und aus diesen die Säuren selbst gewinnen; die Ausbeute ist indessen eine geringe, da die Säurechloride grosse Neigung zeigen, mit einem zweiten Molekül des Kohlenwasserstoffes Ketone zu bilden. Wir haben demnach in der Umsetzung des leicht zugänglichen Diphenylharnstoffchlorides mit aromatischen Hydrocarbüren eine Methode, die Carboxylgruppe einzuführen, gesucht und gefunden. Lässt man das Chlorid auf Benzol und Chloraluminium wirken, so entsteht Benzoyldiphenylamin:

$$(C_6H_5)_2\,NCOCl + C_6H_6 = (C_6H_5)_2\,NCOC_6H_5 + HCl$$

aus welchem durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr Benzoësäure leicht gewonnen werden kann:

$$(C_6H_5)_2NCOC_6H_5 + H_2O = C_6H_5COOH + NH(C_6H_5)_2.$$

Wir haben die Reaction auch auf Toluol und Metaxylol mit gutem Erfolge ausgedehnt: es resultirten *p*-Toluylsäure resp. Xylylsäure ($COOH : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$). Aus der Thatsache, dass Paraxylol nicht auf das Harnstoffchlorid einwirkt, scheint sich zu ergeben, dass der Rest $(C_6H_5)_2\,NCO$ nur in die Parastellung zum Methyl einzutreten vermag.

Dieser kurzen Mittheilung, zu welcher wir durch eine Notiz des Herrn Gattermann[1]) veranlasst sind, sei noch hinzugefügt, dass wir auch die Einwirkung des Diphenylharnstoffchlorides auf orthonitrirte Amine und Phenolate, sowie die Amidirung der hierbei resultirenden Producte (Harnstoffe resp. Urethane) studirt haben. Ausführliche Mittheilungen erscheinen demnächst an anderer Stelle.

---

[1]) Chemikerzeitung, Jahrg. X, No. 99.

678. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Reduction der Aldoxime und Acetoxime.

(Eingegangen am 21. December.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Carvol; die ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Kisser durchführe, wurde unter Anderem versucht, das Condensationsproduct von Carvol mit Phenylhydrazin, $C_{10}H_{14}N_2H.C_6H_5$ nach der Methode von Tafel [1]) in eine Base von der Formel $C_{10}H_{15}.NH_2$ überzuführen. Obgleich die Reduction der Phenylhydrazinverbindung neben Anilin eine neue Base ergab, war es doch der schwierigen Trennung von ersterem Körper wegen nicht möglich, genügende Mengen derselben zu isoliren, und so haben wir es versucht, Carvoxim, $C_{10}H_{14}NOH$, in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure zu reduciren. In der That erhielten wir so erhebliche Quantitäten einer primären Base $C_{10}H_{17}N$, die wir als Carvylamin bezeichnen, und über die wir demnächst berichten werden.

Dieser Erfolg veranlasste mich, andere Oximidoverbindungen der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Im Gegensatz zu den Angaben von Janny [2]), der aus den Acetoximen in keiner Weise Amine erhalten konnte, fand ich, dass sowohl diese als auch die Aldoxime mit grosser Leichtigkeit und in guter Ausbeute in primäre Amine verwandelt werden können.

Benzylamin aus Benzaldoxim.

5 g Benzaldoxim, $C_6H_5.CHNOH$, wurden in 20 ccm Weingeist gelöst, worauf in die auf 50—60° erwärmte Lösung, die durch successiven Zusatz von Eisessig stets sauer erhalten wurde, nach und nach 160 g 2½proc. Natriumamalgam eingetragen wurden. Dann wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, durch Ausschütteln mit Aether von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Oels, unangegriffenem Aldoxim und Benzaldehyd, befreit, alkalisch gemacht und neuerdings mit Aether extrahirt. In den ätherischen Auszug wurde nach dem Trocknen mit Aetzkali Salzsäuregas eingeleitet. Es fiel ein reichlicher, schneeweisser Niederschlag aus, salzsaures Benzylamin. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das Salz in farblosen flachen Nadeln erhalten.

0.126 g der Substanz brauchten zur Ausfällung des Chlors 8.9 ccm $^1/_{10}$ Normalsilberlösung.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{10}NCl$
Cl	25.00	24.74 pCt.

[1]) Diese Berichte 1886, 1924.

[2]) Inauguraldissertation, Zürich 1883.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde das Platindoppelsalz in blassgelben Blättchen erhalten.

0.1343 g gaben 0.0417 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_7H_{10}NCl)_2PtCl_4$
Pt	31.05	31.19 pCt.

Die aus dem Chlorhydrat isolirte Base, sowie der daraus gewonnene Alkohol stimmten in ihren Eigenschaften mit Benzylamin und Benzylalkohol vollständig überein. Diese Methode zur Darstellung des Benzylamins dürfte, sowohl was die Einfachheit als auch die Ausbeute anbelangt, vor den meisten übrigen zu empfehlen sein.

Benzhydrylamin aus Benzophenoxim.

5 g Benzophenoxim, $(C_6H_5)_2CNOH$, wurde in gleicher Weise wie Benzaldoxim behandelt, nur wurde die Menge des Natriumamalgams entsprechend dem höheren Moleculargewicht des Benzophenoxims reducirt. Die Reactionsflüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen und etwas ausgeschiedenes Oxim durch Filtration entfernt. Die wässerige Flüssigkeit schied beim Stehen farblose feine Nädelchen aus, die sich als das Acetat des Benzhydrylamins erwiesen. Ohne von diesen zu trennen, wurde ein Theil der Lösung alkalisch gemacht, wobei sich ein farbloses Oel abschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen, worauf die ätherische Lösung der Einwirkung von Salzsäuregas unterworfen wurde. Es fiel ein reichlicher Niederschlag von feinen, weissen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nädelchen aus, die sich als salzsaures Benzhydrylamin, $(C_6H_5)_2.CH.NH_2,HCl$, erwiesen.

0.2109 g brauchten 9.7 concentrirter $^1/_{10}$-Normalsilberlösung zum Ausfällen des Chlors.

	Gefunden	Berechnet
Cl	16.32	16.17 pCt.

Ein anderer Theil der Lösung wurde unter Zusatz von Salzsäure etwas concentrirt und sodann noch warm mit Platinchlorid gefällt. Es schied sich ein in lanzettförmigen, goldgelben Nadeln krystallisirendes Salz aus, das der Analyse zufolge nach der Formel $(C_{13}H_{14}NCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt war.

0.2671 g verloren beim Trocknen bei 110° 0.013 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	4.85	4.44 pCt.

0.2541 g des entwässerten Salzes lieferten 0.0625 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.59	25.07 pCt.

Auch ein Aldoxim der Fettreihe, das Isobutylaldoxim, habe ich bereits auf seine Reducirbarkeit untersucht und hierbei die Ent-

stehung von Isobutylamin nachgewiesen. Ferner hat es sich ergeben, dass Camphoroxim auf gleiche Weise in eine Base übergeführt werden kann. Auch lasse ich gegenwärtig die vom Benzoïn und Benzil dirivirenden Oxime in dieser Richtung untersuchen. Ich hoffe bald über diese und ähnliche Versuche eingehend berichten zu können.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

679. F. Bender und G. Schultz: Ueber Diamidostilben und Diamidostilbendisulfosäure.

(Eingegangen am 15. December.)

A. T. Neale[1]) beschrieb zwei Azotoluoldisulfosäuren, welche durch Reduction von *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure und *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure mit Zinkstaub und Kalilauge entstehen, und gab ferner an, dass nur die aus der erst genannten Nitroverbindung hervorgehende Azosulfosäure bei der Behandlung mit Zinnchlorür in eine Hydrazotoluoldisulfosäure sich verwandeln lässt.

Offenbar kommt aber der letzteren die von Neale gegebene Constitution nicht zu. In ganz analoger Weise nämlich, wie die aus Nitrobenzol-*m*-sulfosäure entstehende Azobenzoldisulfosäure sich durch Zinnchlorür nicht in eine Hydrazobenzoldisulfosäure[2]), sondern sogleich in eine Benzidindisulfosäure umwandelt, wie dieses der Eine[3]) von uns bereits vor längerer Zeit angegeben hat, entsteht aus der *o*-Nitro-*p*-toluolsulfosäure eine Tolidindisulfosäure. Hierauf wurde schon früher durch Witt in dem Patent 29957 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim aufmerksam gemacht. Wir haben es aber jetzt noch dadurch beweisen können, dass wir durch Destillation der sogenannten Hydrazotoluoldisulfosäure Neale's mit Kalk das aus *o*-Nitrotoluol sich bildende Tolidin erhalten konnten. Uebrigens liefert die oben erwähnte Benzidindisulfosäure nach unseren Beobachtungen unter denselben Umständen Benzidin.

Aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure konnte nun Neale zwar auch eine Azotoluoldisulfosäure, aber keine Hydrazotoluoldisulfosäure, resp. Tolidindisulfosäure gewinnen, sondern er erhielt bei lange andauernder

[1]) Ann. Chem. Pharm. (1880) **203**, 73.
[2]) Ann. Chem. Pharm. (1880) **202**, 337, 344.
[3]) Ann. Chem. Pharm. (1881) **207**, 314.

Reduktion der anfänglich gebildeten Azoverbindung schliesslich *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure.

Das von Neale angewendete Verfahren zur Gewinnung der Azotoluoldisulfosäure bestand darin, dass er eine wässrige Lösung von 50 g nitrotoluolsulfosaurem Kalium und 10 g Kalihydrat mit 50 g Zinkstaub so lange auf dem Wasserbade erwärmte, bis Wasserstoffentwicklung eintrat.

Wir haben die Angaben Neale's insofern bestätigt gefunden, als wir unter diesen Umständen auch nur die Azotoluoldisulfosäure erhalten konnten, welche sich bei energischer Reduction spaltete und *p*-Toluidin-*o*-sulfosäure lieferte. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass dieser Spaltung zunächst die Bildung einer wahren Hydrazoverbindung vorangeht, denn es wird Niemandem entgehen, dass die in alkalischer Lösung durch Zinkstaub entfärbte Azotoluoldisulfosäure sich an der Luft sofort bräunt und dabei wieder in die Azoverbindung übergeht. Es entsteht demnach in der That eine Hydrazotoluoldisulfosäure, welche sich aber einerseits mit der grössten Leichtigkeit in die Azosäure zurückverwandelt, andererseits durch weitere Reduktion in Toluidinsulfosäure gespalten wird, ohne dass sie eine Tolidinsulfosäure liefert.

Bei weiteren Versuchen über die Einwirkung von Zinkstaub und Alkali auf *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure beobachteten wir nun bisweilen neben der hauptsächlich gebildeten Toluidinsulfosäure das Auftreten einer neuen, in Wasser sehr schwer löslichen Säure, deren empirische Zusammensetzung zwar der einer Hydrazotoluoldisulfosäure oder Tolidindisulfosäure sehr nahe kam, deren Verhalten aber, besonders in Bezug auf die daraus hervorgehenden Azofarbstoffe, ganz wesentliche Verschiedenheiten von der Amidosäure aus *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure aufwies. Ein genaueres Studium der Reaction zeigte auch bald, dass die Bildungsweise dieser Säure in ganz anderer Weise, als die jener oben erwähnten Tolidindisulfosäure verläuft.

Es ergab sich nämlich, dass die neue Säure nur dann in wesentlicher Menge auftritt, wenn man bei Anwendung von Zinkstaub und Kalilauge resp. Natronlauge von vornherein stark kocht und einen Ueberschuss von Aetzlauge anwendet.

Schliesslich wurde gefunden, dass die Bildung der neuen Säure in zwei Phasen verläuft. Zunächst entsteht aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure durch Einwirkung des Alkalis ein schwer lösliches, braunroth gefärbtes Condensationsproduct, welches durch den Zinkstaub zu der neuen Säure reducirt wird.

Bei der Darstellung verfährt man am besten in folgender Weise: 50 g *p*-nitrotoluol-*o*-sulfosaures Natron werden in kochendem Wasser gelöst und unter Kochen nach und nach mit 100 ccm Natronlauge von 33 pCt. Natronhydrat (ca. 38° B) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich

zunächst intensiv roth, dann braun. Ehe alle Natronlauge zugegeben ist, tritt eine heftige Reaction ein, welche aber gemildert wird, sobald man den Rest der Natronlauge zufügt. Man setzt Wasser zu und trägt allmählich 50 g guten Zinkstaub ein. Die Flüssigkeit entfärbt sich beim Kochen nach einiger Zeit, wird aber an der Luft schnell wieder roth. Es muss dann so lange gekocht werden, bis die entfärbte Flüssigkeit sich nicht mehr röthet. Dieses dauert mehrere Stunden, wobei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit zu erneuern ist. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, worauf sich die Säure als ein gelber Niederschlag abscheidet. Letzterer wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Die erhaltene neue Säure ist fast unlöslich in Wasser. Beim Zusammengiessen heisser Lösungen eines ihrer Salze mit heisser verdünnter Salzsäure scheidet sie sich in mikroskopischen, lanzettförmigen Nadeln ab. Ihre Salze sind in Wasser sehr leicht löslich.

Die Analysen, welche von der freien Säure gemacht wurden, weisen darauf hin, dass dieselbe eine empirische Zusammensetzung haben muss, welche der einer Substanz von der Formel $C_{14}H_{16}N_2S_2O_6$, d. h. der einer Tolidindisulfosäure sehr nahe kommt. Die Titrirung mit Normalnatronlauge und die Analyse des mit 7 Molekülen Wasser krystallisirenden Kalksalzes führten ferner zu der Gewissheit, dass in ihr 2 Sulfogruppen, die Titrirung mit Normalnatriumnitrit, dass in ihr 2 Amidogruppen vorhanden sein müssen. Hieraus ergab sich, dass die neue Säure die Diamidodisulfosäure eines Kohlenwasserstoffs sein musste, welcher eine dem Ditolyl sehr nahekommende empirische Formel besitzt.

Um zu constatiren, welcher Kohlenwasserstoff dieser Säure zu Grunde liegt, wurde letztere zunächst in die Hydrazinverbindung übergeführt und hierauf diese durch Kochen mit Kupfersulfat in die Sulfosäure des bezüglichen Kohlenwasserstoffs umgewandelt. Durch Destillation dieser Sulfosäure mit Natronkalk wurde ein Destillat erhalten, aus welchem beim Uebertreiben mit Wasserdampf ein schneeweisser Körper überging. Derselbe krystallisirte aus Alkohol in grossen weissen, bei 121° schmelzenden Blättchen. Beim Auflösen in Aether und Zusatz von Brom fiel ein schwerlösliches Bromid in langen weissen Nadeln aus, welches bei 237° unter Gasentwicklung schmolz.

Diese Eigenschaften charakterisiren den bei der Destillation des sulfosauren Salzes erhaltenen Körper als Stilben.

Hieraus ergab sich die Zusammensetzung der neuen Säure als Diamidostilbendisulfosäure, und zwar kommt derselben folgende Constitution zu:

$$C_6H_3\begin{cases}[4]\ NH_2\\ [2]\ SO_3H\\ [1]\ CH\end{cases}$$
$$\|$$
$$C_6H_3\begin{cases}[1]\ CH\\ [2]\ SO_3H\\ [4]\ NH_2\end{cases}$$

Die Bildung dieser Säure aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure verläuft wahrscheinlich in der Weise, dass zunächst eine Azo- oder wahrscheinlicher Azoxystilbendisulfosäure (das oben erwähnte braunrothe Condensationsproduct) entsteht, welches bei der Behandlung mit Zinkstaub in die Amidosulfosäure verwandelt wird.

Die Ueberführung der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure in eine Diamidostilbendisulfosäure veranlasste uns zu der Prüfung der Frage, ob sich auch das einfacher constituirte *p*-Nitrotoluol in analoger Weise verhält und etwa Diamidostilben liefert. Diese Frage ist bereits von Klinger[1]) dahin beantwortet worden, dass bei der Einwirkung von Natriummethylat auf *p*-Nitrotoluol ein braunrothes Condensationsproduct entsteht, welches bei der Reduction mit Zinnchlorür in eine bei 227° schmelzende Base übergeht. Diese Base hält Klinger aber nicht für Diamidostilben, sondern für Diamidobenzyltoluol. Andererseits sind die Eigenschaften, welche Strakosch[2]) für das Diamidostilben und zwar für das hier zu erwartende Di-*p*-amidostilben angiebt, sehr abweichend von denen, welche Klinger für seine Base mittheilt. Um diese Frage zu entscheiden, haben wir einerseits diese Base, andererseits das Diamidostilben durch Reduction des Dinitrostilbens aus *p*-Nitrobenzylchlorid dargestellt und beide Verbindungen genau miteinander verglichen. Dabei hat sich herausgestellt, dass die Base von Klinger thatsächlich Di-*p*-amidostilben ist.

Um das zunächst aus *p*-Nitrotoluol gebildete rothe Condensationsproduct (Azoxystilben?) darzustellen, bedienten wir uns nicht, wie Klinger, des Natriummethylats, sondern erhitzten einfach, wie bereits Perkin[3]) angiebt, *p*-Nitrotoluol mit Alkohol und Natronlauge.

Die Angaben, welche Klinger über die Eigenschaften der von ihm entdeckten Base macht, stimmten mit unseren Beobachtungen überein. Nur insofern fanden wir eine Abweichung, als die Acetylverbindung der Base bei 312° und nicht, wie Klinger angiebt, bei 212° schmolz. Letztere Angabe ist daher offenbar ein Druckfehler. Wir haben nun diese Base mit salpetriger Säure in die Tetrazoverbindung und dann in die Hydrazinverbindung übergeführt. Durch Kochen der

[1]) Diese Berichte XVI, 943.
[2]) Diese Berichte VI, 328.
[3]) Diese Berichte XIII, 1875.

letzteren mit Kupfersulfat erhielten wir mit Leichtigkeit Stilben, welches durch die oben erwähnten, sehr charakteristischen Eigenschaften leicht zu erkennen war. Die Base aus *p*-Nitrotoluol ist somit als Diamidostilben erkannt.

Andererseits erhielten wir durch Reduction des Dinitrostilbens aus *p*-Nitrobenzylchlorid mit Zinn und Salzsäure eine Base, welche in allen Eigenschaften mit der von Klinger beschriebenen übereinstimmt.

Der Schmelzpunkt lag bei 227° und nicht, wie Strakosch angiebt, bei 170°.

Die Analysen der aus Dinitrostilben erhaltenen, bei 227° schmelzenden Base ergaben, dass letztere die Zusammensetzung des Diamidostilbens hatte. Ausserdem lieferte die Base bei der Behandlung mit Aethylnitrit Stilben. Mit Essigsäureanhydrid ging sie in die bei 312° schmelzende Acetylverbindung über.

Aus dem Obigen ergiebt sich demnach, dass die Condensationen des *p*-Nitrotoluols und der *p*-Nitrotoluolsulfosäure in ganz analoger Weise verlaufen, indem nämlich hierbei Azo- resp. Azoxyverbindungen des Stilbens entstehen.

Wir haben nun bereits oben erwähnt, dass die Azofarbstoffe, welche einerseits aus der Tolidindisulfosäure (d. i. der Hydrazotoluoldisulfosäure Neale's) andererseits aus der Diamidostilbendisulfosäure erhalten werden, sehr erhebliche Unterschiede von einander zeigen. Dieses gilt insbesondere insofern, als den letzteren Farbstoffen die Eigenschaft zukommt, Baumwolle direct im Seifenbade zu färben, während dieses bei den analogen Verbindungen aus der Tolidindisulfosäure nicht der Fall ist.

Derartige Farbstoffe, für welche bereits Patentanmeldungen eingereicht sind, konnten durch Combination der Tetrazostilbendisulfosäure mit 2 Molekülen von β-Naphtylamin, α-Naphtylamin, α-Naphtol, β-Naphtol, Salicylsäure u. s. w. erhalten werden. Ganz analog der Diamidostilbendisulfosäure verhält sich aber auch das Diamidostilben in Bezug auf die aus ihm hervorgehenden Azofarbstoffe, indem die letzteren ebenfalls fähig sind, Pflanzenfasern direct im Seifenbade zu färben.

Combinirt man das Tetrazostilbenchlorid mit 2 Molekülen der aus α-Naphtylaminsulfosäure hervorgehenden α-Naphtolmonosulfosäure, so resultirt ein blauvioletter Farbstoff. Mit 2 Molekülen der sogenannten β-Naphtoldisulfosäure *R* wird ein blauer, mit 2 Molekülen α-Naphtylaminsulfosäure ein rother, mit 2 Molekülen Salicylsäure ein gelber Azofarbstoff erhalten.

Das Diamidostilben und die Diamidostilbendisulfosäure verhalten sich ferner dem Benzidin insofern analog, als die aus ihr hervorgehen-

den Tetrazoverbindungen, sowie das Tetrazodiphenyl, wie der Eine[1]) von uns gezeigt hat, die Eigenschaft besitzen, zunächst mit einem Molekül eines Phenols oder Amins zu Substanzen zusammenzutreten, welche noch eine freie Diazogruppe enthalten und daher befähigt sind, noch mit einem zweiten Molekül eines von dem zuerst angewandten gleichen oder verschiedenen Amins oder Phenols sich zu vereinigen.

Im letzteren Falle entstehen dann sogenannte gemischte Azofarbstoffe.

Mühlheim a. M., Chemische Fabrik von A. Leonhardt & Co. und Berlin, Actiengesellschaft für Anilinfabrikation, im December 1886.

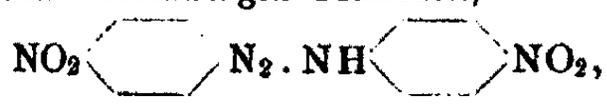
---

680. R. Meldola und F. W. Streatfield: Ueber die Structur der Azo- und Diazoderivate.

(Eingegangen am 20. December.)

1. Diazoamidoverbindungen.

In einem Berichte, welcher kürzlich in »The Journal of the Chemical Society« (Transactions, 1886 p. 624)[2]) veröffentlicht wurde, haben wir bewiesen, dass das Wasserstoffatom der $N_2 . NH$-Gruppe in den Diazoamidoverbindungen leicht durch Alkylradicale ersetzt werden kann; wir beschrieben das Aethylderivat von Paradinitrodiazoamidobenzol als Typus der so bereiteten Verbindungen. In dem vorliegenden Berichte veröffentlichen wir die Resultate der Ausdehnung unserer Experimente auf andere Diazoamidoverbindungen. Diese Experimente haben wir in der Hoffnung unternommen, einiges Licht auf den Mechanismus der Reaction werfen zu können, welche stattfindet, wenn diese Verbindungen mittelst Säuren zersetzt werden. Unter den in Bezug auf diese Zersetzungen in Betracht genommenen Punkten war der, welcher sich auf eine mögliche intermoleculare Verschiebung in der $N_2 . NH$-Gruppe bezog, wenn man die Verbindungen mit Salzsäure erhitzt. Wenn man die Formel der in unserem letzten Berichte beschriebenen Verbindungen betrachtet,



---

[1]) Diese Berichte XVII, 462.

[2]) Seit dem Veröffentlichen dieses Berichtes hat Herr Dr. Griess die Güte gehabt, uns darauf aufmerksam zu machen, dass eine der von uns beschriebenen Verbindungen i. e. Paradinitrodiazoamidobenzol, schon vor 24 Jahren von ihm erhalten worden war. Ann. Chem. Pharm. 121, 271.

so wird man einsehen, dass diese Frage nicht durch die Zersetzung eines solchen Körpers erledigt werden konnte, denn da die beiden Seiten des Moleküles symmetrisch sind, so stehen uns keine Mittel zur Verfügung, um unter den Zersetzungsproducten den an die N_2-respective NH-Gruppe gebundenen Benzolkern zu erkennen. Deshalb waren unsere ersten Versuche dahin gerichtet, gemischte unsymmetrische Diazoamidoverbindungen zu bereiten, in welchen die beiden Hälften des Moleküls nach der Zersetzung wiedererkannt werden konnten.

I. Die Einwirkung des Metanitrodiazobenzolchlorids auf Paranitranilin.

Metanitranilin (1 Molekül) wurde in der nöthigen Menge verdünnter Salzsäure aufgelöst und diazotirt durch Hinzufügung einer Natriumnitritlösung (1 Molekül) zu der kalten Lösung. Die Lösung des Diazochlorids wurde alsdann zu einer kalten verdünnten Lösung von salzsaurem Paranitranilin (1 Molekül) zugefügt. Ein hellgelber Niederschlag fing sogleich an sich abzusetzen, und nachdem die Lösung 12 Stunden lang gestanden hatte, wurde derselbe gesammelt und mit Wasser gewaschen, bis er säurefrei war. Sodann wurde er durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem er etwas löslicher ist als die isomere Paradinitroverbindung, gereinigt.

Die reine Substanz wurde erhalten durch langsames Krystallisiren aus der alkoholischen Lösung in Form von gelben Nadeln, welche bei 211° C. unter theilweiser Zersetzung schmelzen.

Durch Verbrennung erhielten wir folgende Resultate:

I. 0.1568 g gaben 0.2892 g Kohlensäure und 0.0460 g Wasser.

II. 0.1048 g gaben 0.1916 g Kohlensäure und 0.0301 g Wasser.

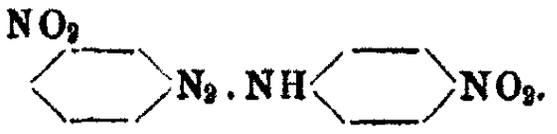
III. 0.0786 g im luftleeren Raume verbrannt gaben 16.9 ccm Stickstoff bei 16.5° und 738.4 mm Barom.

IV. 0.1120 g im luftleeren Raume verbrannt gaben 24.2 ccm Stickstoff bei 17.5° und 736.4 mm Barom.

	Berechnet	Gefunden				
für $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . NH . C_6H_4 . NO_2$		I.	II.	III.	IV.	
C	50.17	50.30	49.86	—	—	pCt.
H	3.13	3.25	3.19	—	—	»
N	24.39	—	—	24.28	24.22	»

In ihren allgemeinen Eigenschaften gleicht diese Substanz der isomeren Paradinitroverbindung, jedoch hat sie einen nicht so sauren Charakter, da sie in heissen, wässerigen, alkalischen Lösungen weniger löslich ist. Ihre Lösung in Natron- oder Kalilauge hat eine nicht so rein magentarothe Farbe, sondern eine mehr Orangenuance, als es bei dem Isomeren der Fall ist.

Ihrer Bildung gemäss dürfte sie folgende Formel besitzen:



Ueber diesen Punkt werden wir jedoch in einem späteren Theil dieses Berichtes mehr zu sagen haben. Wird der Körper gänzlich reducirt, so erhält man eine Mischung von Meta- und Paraphenylendiamin.

Zersetzung mittelst Salzsäure.

Von der Substanz wurde ein Theil in einer geschlossenen Glasröhre mit einem Ueberschuss von Salzsäure im Wasserbade 2 Stunden lang erhitzt. Als man die Röhre öffnete, strömte Stickstoff aus. Die Salzsäurelösung wurde filtrirt, um ein dunkeles, harziges Zersetzungsproduct auszuscheiden. Als dieses Zersetzungsproduct der Dampfdestillation unterworfen wurde, ging ein öliges Destillat über, welches beim Stehen langsam zu einer krystallinischen mit Oel gemischten Masse erstarrte. Die Krystalle wurden durch Pressen zwischen Filtrirpapier und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und alsdann als Paranitrochlorbenzol erkannt.

Das Oel erwies sich als eine Mischung von Meta- und Paranitrochlorbenzol. Der nach der Dampfdestillation bleibende Rückstand krystallisirte nicht und enthielt keine phenolartige Substanz. Es ergab sich, dass die salzsaure Lösung, von dem harzigen Producte getrennt, eine Mischung von Para- und Metanitranilin enthielt; dieselben wurden durch fractionirte Krystallisation aus Wasser geschieden und durch ihren Schmelzpunkt und andere Eigenschaften identificirt. Die Mischung der Nitraniline wurde erkannt durch vollständige Reduction und spätere Oxydation, wodurch eine blaue Farbe (»Indamin«) sogleich entwickelt wird, welche jedoch beim Kochen in eine rothe übergeht. Diese Methode, eine Mischung von Meta- und Paranitranilin zu identificiren, hat sich als sehr zweckmässig erwiesen, und ist dieselbe während der gegenwärtigen Untersuchung benutzt worden.

Aethylderivat.

Die Verbindung wurde hergestellt, indem man das Kaliumsalz der Dinitrodiazoamidoverbindung, in Alkohol aufgelöst, mit der theoretischen Menge Jodäthyl auf eine in unserem früheren Berichte angegebene Weise behandelte. Die Aethylirung geht sehr leicht von Statten, und man erhält nach Umkrystallisiren aus Alkohol das Aethylderivat in Form von kleinen, gelben Nadeln, die bei 148° schmelzen, zu gleicher Zeit aufschäumen und sich zersetzen.

I. 0.1453 g gaben 0.2836 g Kohlensäure und 0.0564 g Wasser.

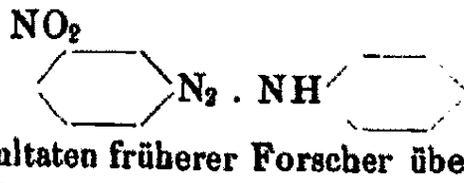
II. 0.0940 g mit Kupferoxyd im luftleeren Raume verbrannt gaben 18.9 ccm Stickstoff bei 18.5° C. und 735.2 mm Barom.

	Berechnet für $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . N(C_2H_5)C_6H_4 . NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	53.33	53.22	—	pCt.
H	4.12	4.31	—	»
N	22.22	—	22.39	»

Was das Aussehen und die allgemeinen Eigenschaften der Substanz anbetrifft, so gleicht sie ihrem Isomeren, dessen Schmelzpunkt bei 192° liegt, wie es schon in unserem früheren Berichte beschrieben ist. Wenn sie mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade 3 bis 4 Stunden lang erhitzt wird, so wird sie in Stickstoff und ein harziges Product zersetzt, während basische Verbindungen in der sauren Lösung zurückbleiben. Das harzige Product, sowie dasjenige, welches durch die Zersetzung der ursprünglichen Substanz erhalten wurde, lieferte, als es der Dampfdestillation unterworfen wurde, eine ölige Mischung, welche aus Meta- und Paranitrochlorbenzol bestand. Die saure Lösung enthielt eine Mischung von Aethylmeta- und Aethylparanitranilin. Das Vorhandensein dieser beiden Modificationen wurde durch Reduction zu den correspondirenden Aethyldiaminen bestätigt, die Lösung wurde bereits durch die Einwirkung der Luft schnell blau und gab einen tiefblauen Niederschlag auf Zugabe von Kaliumdichromat, welcher beim Kochen roth wurde. Eine Lösung von gemischten Aethyldiaminen, für den Vergleich bereitet, zeigte alle eben beschriebenen Eigenschaften. Was die Structur des Aethylderivats anbelangt, so werden wir über diesen Punkt später noch einige Bemerkungen zu machen haben.

II. Zersetzung der Diazobenzolchloride durch Salzsäure.

Obgleich die Resultate, die man durch die Zersetzung der Verbindung erhalten hat, welche ihrer Bildung gemäss folgende Formel haben dürfte:



ganz mit den Resultaten früherer Forscher übereinstimmen [1]), so widersetzen sich dieselben doch der Meinung, dass die Wirkung der Salzsäure so einfach ist, wie sie beim ersten Blick erscheinen dürfte. Die Thatsache, dass Mischungen von Para- und Metanitrochlorbenzol und von Meta- und Paranitranilin erhalten wurden, scheint bestimmt

[1]) Griess, Diese Berichte VII, 1619. Nölting und Binder, Bull. Soc. Chim. XLII, 336.

dahin zu deuten, dass eine intermolekulare Umlagerung in der N_2NH-Gruppe vorgeht, da die möglichst einfache Art der Zersetzung zu dem Glauben führt, dass die Hauptzersetzungsproducte Metanitrochlorbenzol und Paranitranilin sein würden, oder Metanitranilin und Paranitrochlorbenzol, welches der Fall sein würde, wenn eine isomere Transformation stattfinden sollte. Es schien daher an dieser Stelle der Operationen von Interesse zu sein, die Wirkung von Salzsäure auf die diazotirten Nitraniline per se und in Gegenwart von ähnlichen und unähnlichen Nitranilinen zu studiren.

1. Paranitranilin wurde auf dem gewöhnlichen Wege diazotirt und mit Ueberschuss von Salzsäure in Gegenwart einer gleichen Menge Paranitranilin in einer geschlossenen Röhre im Wasserbade erhitzt. Die Zersetzungsproducte waren Stickstoff, Paranitrochlorbenzol und Paranitranilin.
2. Metanitranilin auf ähnliche Weise diazotirt und in Gegenwart von Metanitranilin erhitzt, gab Mitanitrochlorbenzol und Metanitranilin.
3. Metanitranilin diazotirt und mit Salzsäure in Gegenwart eines gleichen Gewichtes Paranitranilin erhitzt gab eine Mischung von Meta- und Paranitrochlorbenzol und Meta- und Paranitranilin.

Es muss bemerkt werden, dass bei diesen Versuchen das Erhitzen der Röhren sobald wie möglich nach dem Diazotiren der Nitraniline und der Mischung ihrer Lösungen angefangen wurde; ein Ueberschuss von concentrirter Salzsäure war immer vorhanden, damit sich die Diazoamidoverbindungen in keinem Falle ausschieden. Jedoch waren die Zersetzungsproducte genau denjenigen gleich, welche man von den *correspondirenden* Diazoamidoverbindungen erhalten hatte, deshalb scheint es wahrscheinlich, dass diese Producte in der That die erste Stufe in einer Reihe von Reactionen bilden, welche in den geschlossenen Glasröhren stattfinden.

III. Metadinitrodiazoamidobenzol.

Diese Verbindung, zuerst von Griess[1]) erhalten, wurde durch Einwirkung von 1 Molekül Natriumnitrit auf 2 Moleküle Metanitranilin in verdünnter salzsaurer Lösung dargestellt. Die Substanz scheidet sich als gelbweisser, flockiger Niederschlag aus, welcher, nachdem er gesammelt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt worden, in der Form von strohgelben Nadeln bei 194° (195.5° Griess) ohne Zersetzung schmelzend, erhalten wurde.

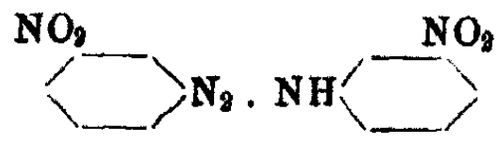
I. 0.1066 g in luftleerem Raume mit Kupferoxyd verbrannt gab 22.9 ccm Stickstoff bei 17.5° C. und 746.7 mm Barom.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 272.

II. 0.0889 g. in luftleerem Raum mit Kupferoxyd verbrannt gab 19 ccm Stickstoff bei 16.5° C. und 747.4 mm Barom.

Berechnet für $NO_2 . C_6H_4 . N_2 . NH . C_6H_4NO_2$	Gefunden I.	II.
N 24.39	24.42	24.43 pCt.

Diese Verbindung unterscheidet sich von den Dipara- und unsymmetrischen Isomeren durch ihren viel geringeren sauren Charakter. Sie ist in heissen, wässerigen Lösungen der Alkalien ganz unlöslich, löst sich dagegen in alkoholischen Kali- und Natronlösungen mit orangebrauner Farbe. Das Kaliumsalz scheidet sich beim Erkalten aus der alkoholischen Kalilösung in Form von braunen, glänzenden Krystallen ab. Die Verbindung hat die folgende Structur:



Ihrer Bildung gemäss dürfte man erwartet haben, dass diese Verbindung mit der von Hallmann[1]) beschriebenen identisch wäre, was jedoch durchaus nicht der Fall ist. Dieser Forscher behauptet, dass seine Substanz bei 175—176° ohne Zersetzung schmelze; dass sie sich mit Schwierigkeit in Alkohol löse und in Essigsäure unlöslich sei. Ferner bemerkt er, dass die Substanz nicht durch Erhitzen mit Salzsäure zersetzbar sei, nicht einmal bei 130° in der geschlossenen Röhre, und dass sie keine der Eigenschaften eines Diazokörpers besitze. Unser Körper unterscheidet sich ausserdem im Schmelzpunkte von jenem und ist noch dazu ziemlich löslich in Alkohol und leicht löslich in Essigsäure, auch ist er leicht mittelst Salzsäure zersetzbar, sogar bei gewöhnlichem Luftdrucke, wenn er mit der concentrirten Säure erhitzt wird, zersetzt sich aber gänzlich, wenn die Operation bei 100° in geschlossener Röhre stattfindet.

Die Zersetzungsproducte sind Metanitrochlorbenzol und Metanitranilin; es scheint keine phenolartige Substanz gebildet zu werden. Hallmann erhielt seine Verbindung aus einem Rückstande bei der Darstellung von salpetersaurem Metanitrodiazobenzol. Um zu sehen, ob die Anwendung von Salpetersäure anstatt Salzsäure die Natur des Productes beeinflussen würde, wiederholten wir den Versuch mit eben diesem Unterschiede, jedoch war das einzige Resultat eine geringere Menge desselben Productes, welches wir bei unserem ersten Versuche erhielten. Dadurch, dass wir in alkoholischer Lösung arbeiteten, wie es von Hallmann empfohlen wird, haben wir eine geringe Menge einer röthlichbraunen Verbindung erhalten, welche bei 175—176° schmilzt und mit der von dem Verfasser beschriebenen Substanz in ihren

[1]) Diese Berichte IX, 390.

Eigenschaften übereinstimmt. Diese ist, wie er vermuthet, wahrscheinlich eine Amidoazoverbindung, und wir hoffen bei einer späteren Gelegenheit ihre Untersuchung wiederaufnehmen zu können.

Metadinitrodiazoäthylamidobenzol,

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . \underbrace{N . (C_2H_5)}_{(3)} C_6H_4 . NO_2$$
(1) (2) (4)

Diese Verbindung wird aus der Vorhergehenden gebildet durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz in der schon vorher beschriebenen Weise. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet sie kleine, undurchsichtige, weissgelbe Nadeln, welche bei 119° schmelzen.

0.1435 g gaben 0.2809 g Kohlensäure und 0.0508 g Wasser.

Ber. für $C_{14}H_{13}N_5O_4$		Gefunden
C	53.33	53.38 pCt.
H	4.12	3.93 »

Das Aethylderivat liefert bei der Zersetzung durch Salzsäure Aethylmetanitranilin und Metanitrochlorbenzol. Diese Zersetzung kann bei normalem Luftdruck durch einfaches Kochen mit der concentrirten Säure in einem Kolben ausgeführt werden, jedoch geht die Reaction vollständiger und schneller in geschlossener Röhre bei 100° von statten. Aethylmetanitranilin wurde durch seinen Schmelzpunkt (59—60°) und durch seine Umwandlung zu seinem Nitrosamin (Smp. 47°) identificirt. Diese beiden Verbindungen sind kürzlich von Nölting und Stricker[1]) hergestellt worden.

IV. Die Identität der gemischten Diazoamido-Verbindungen.

Nach der von Griess[2]) gemachten originalen Entdeckung der wichtigen Thatsache, dass die Verbindung, welche durch Einwirkung von diazotirtem Bromanilin auf Anilin gebildet wird, mit derjenigen identisch ist, welche entsteht, wenn diazotirtes Anilin auf Bromanilin einwirkt, hat man allgemein zugegeben, dass gemischte Diazoamidoverbindungen des Typus $XN_2 . NH . Y$ identisch sind, gleichgültig ob X oder Y zuerst diazotirt wird. Zu diesem erwähnten Beispiele fügt Griess noch Folgendes hinzu: Die Diazoamidoverbindung, welche durch Einwirkung von Diazobenzol auf Toluidin entsteht, ist gleich der, welche man durch Einwirkung von Diazotoluol auf Anilin herstellt. Die Verbindung, welche gebildet wird, indem man Diazobenzol auf Amidobenzoësäure einwirken lässt, ist mit der Substanz identisch, welche entsteht, wenn Diazobenzoësäure auf Anilin einwirkt.

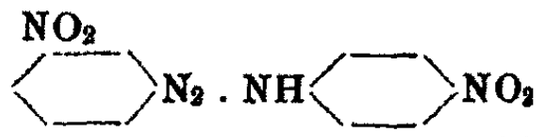
---

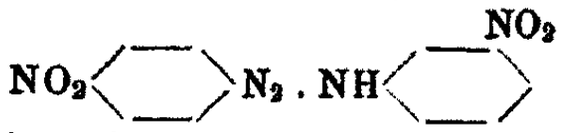
[1]) Diese Berichte XIX, 546.
[2]) Diese Berichte VII, 1619.

Die Identität dieser Körper ist nicht nur durch die Aehnlichkeit ihrer physikalischen Eigenschaften bewiesen, sondern auch dadurch, dass sie dieselben Zersetzungsproducte liefern, und Sarauw[1]) hat gezeigt, dass sie gleiche Producte liefern, wenn man sie mit Phosgen behandelt. Weitere Bestätigung für die Richtigkeit dieser Resultate ist durch Nölting und Binder[2]) gegeben.

Den vorher genannten Behauptungen zufolge hätte man erwarten dürfen, dass die Verbindung, welche durch Einwirkung von Paranitrodiazobenzolchlorid auf Metanitranilin gebildet wird, mit derjenigen identisch sein würde, welche durch Vereinigung von Metanitrodiazobenzolchlorid und Paranitranilin entsteht, nämlich mit der Verbindung, welche schon vorher in diesem Berichte beschrieben worden ist. Diese Annahme ist durch den Versuch bestätigt worden. Wenn man eine diazotirte Lösung von Paranitranilin mit einer verdünnten Lösung von salzsaurem Metanitranilin mischt, so sondert sich langsam ein voluminöser, gelber Niederschlag ab, und dieser bildet, nachdem er gereinigt worden ist, gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 211° liegt und welche durch Zersetzung mittelst Salzsäure eine Mischung von Meta- und Paranitrochlorbenzol und von Meta- und Paranitranilin geben. Sein Aethylderivat schmilzt bei 148° und liefert nach seiner Zersetzung mittelst Salzsäure eine Mischung der Nitrochlorbenzole und der beiden Aethylnitraniline und zeigt also vollständig die Identität dieses Körpers mit dem zuvor beschriebenen.

Gemäss der Bildung dieser Verbindungen sind zwei Formeln möglich

I. 

II. 

Isomere Transformation muss deshalb in einer der beiden Herstellungsmethoden stattfinden, und die Entscheidung zwischen den beiden Formeln würde deshalb zu der wichtigen Folgerung führen, an welchen Kern die N_2-Gruppe sich schliesslich gebunden hat. Um weiteres Licht auf diesen Punkt zu werfen, haben wir die Wirkung der diazotirten Nitraniline auf Aethylnitraniline studirt.

1. Einwirkung des diazotirten Metanitranilins auf Aethylparanitranilin.

Metanitranilin (1 Mol.) wurde auf gewöhnliche Weise diazotirt und die Lösung mit der nöthigen Menge in Salzsäure gelösten Aethyl-

[1]) Diese Berichte XIV, 2442.

[2]) Bull. Soc. Chim. XLII, 336.

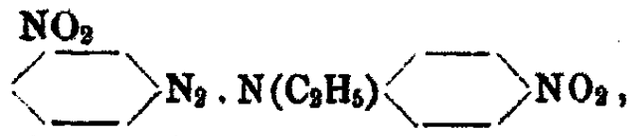
paranitranilins gemischt. Nachdem die Mischung etwa 14 Stunden lang gestanden hatte, sonderte sich ein voluminöser, gelber Niederschlag ab. Derselbe wurde gesammelt, mit Wasser gewaschen, bis er von Säure frei war, und sodann durch Alkohol vom Wasser befreit. Nach der Krystallisation aus kochendem Alkohol, in dem die Substanz nur schwer löslich ist, erhielt man sie in der Form von gelben Nadeln, welche bei 174—175° schmelzen.

0.1954 g gaben 0.3824 g Kohlensäure und 0.0770 g Wasser.

	Berechnet für $NO_2 . C_6H_4N_2 . N . (C_2H_5)C_6H_4 . NO_2$	Gefunden
C	53.33	53.37 pCt.
H	4.12	4.37 »

Demzufolge ist diese Verbindung isomer mit der in einem früheren Theil dieses Berichtes beschriebenen, deren Schmp. bei 148° liegt.

Ihre Formel ist aller Wahrscheinlichkeit nach:



welche Formel mit derjenigen des Aethylderivats von No. I übereinstimmt. Wenn dieser Körper durch conc. Salzsäure zersetzt wird, so liefert er Aethylparanitranilin und Metanitrochlorbenzol, und so unterscheidet er sich von seinem Isomeren, das bei 148° schmilzt und unter gleichen Bedingungen eine Mischung der beiden Nitrochlorbenzole und der beiden Aethylnitraniline giebt. Nach vollständiger Reduction und Oxydation giebt er die intensive blaue Farbe, welche den Indaminen charakteristisch ist.

2. Einwirkung des diazotirten Paranitranilins auf Aethylparanitranilin.

Nachdem die Lösungen in der gewöhnlichen Weise gemischt worden waren, sonderte sich ein voluminöser, gelber Niederschlag ab, welcher nach Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, gelbe Nadeln bildete, deren Schmelzpunkt bei 192° lag, übereinstimmend mit dem in unserem früheren Berichte beschriebenen Paradinitrodiazoäthylamidobenzol[1]).

3. Einwirkung des diazotirten Paranitranilins auf Aethylmetanitranilin.

Der gelbe Niederschlag, welcher sich bildet, nachdem die gemischten Lösungen eine Zeit lang gestanden, wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, in welchem er nur schwer löslich ist. Man erhält ihn alsdann in der Form von orangerothen Nadeln, welche

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. XLIX, 630.

bei 187° schmelzen. Aussehen und Eigenschaften zeigen, dass diese Substanz wahrscheinlich eine Amidoazoverbindung ist, vielleicht von der Formel:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_3 . NO_2 . \underbrace{NH . C_2H_5}_{(1)}$$
(1) (4) (3)

Unter keinen Umständen ist es uns gelungen, eine Diazoäthylamidoverbindung durch Einwirkung von diazotirtem Paranitranilin auf Aethylmetanitranilin zu erhalten. Der Niederschlag ist immer durch eine gewisse Menge Paradinitrodiazoamidobenzol verunreinigt, welches man mittelst einer alkoholischen Kalilösung ausziehen kann, und der also hinterlassene Körper ist nach Umkrystallisiren aus Alkohol dem Aussehen nach ganz verschieden von allen Diazoäthylderivaten, mit welchen wir bekannt sind. Das deutliche Färbungsvermögen dieser Substanz verbunden mit der Thatsache, dass ihr Schmelzpunkt bedeutend höher ist, als derjenige der unsymmetrischen Verbindung:

$$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . \underbrace{N(C_2H_5)}_{(4)} . CH_4 . NO_2,$$
(1) (3) (1)

welche in dem vorhergehenden Versuche (1) erhalten wurde, lassen es höchst wahrscheinlich erscheinen, dass wir hier eine wahre Amidoazoverbindung vor uns haben, und wir gedenken diese Substanz einer späteren Untersuchung zu unterwerfen.

4. Einwirkung von diazotirtem Metanitranilin auf Aethylmetanitranilin.

Die Lösungen wurden wie früher gemischt; beim Stehen setzte sich ein harzartiger Körper ab, welcher, nachdem er mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt worden war, die Form von kleinen, undurchsichtigen, weissgelben Nadeln annahm, die bei 119° schmolzen, und deshalb mit demjenigen Körper identisch war, welcher, wie schon früher gesagt, durch directe Aethylirung des Metadinitrodiazoamidobenzols erhalten wurde.

Die genaue Bedeutung dieses Versuches wird später in Betracht gezogen werden. Hier kann in Bezug auf das in Versuch (3) erhaltene Product erwähnt werden, dass wenn Aethylnitranilin (meta-) die Parastellung zu der $-NH . C_2H_5-$ Gruppe einnimmt, oft jede Facilität für die Bildung einer Amidoazoverbindung bietet. Mit dieser Substanz haben wir einige vorläufige Versuche gemacht, um zu sehen, in wie fern sie sich von ihrem in Versuch (1) erhaltenen Isomeren unterscheidet, welches Letztere bei 174°—175° schmilzt. Wir fanden, dass durch vollständige Reduction und Oxydation dieselbe eine violette Farbe lieferte, welche von der rein blauen Farbe der Indamin-Reaction sehr verschieden war. Es ist möglich, dass diese Farbe von der Oxydation einer Mischung von Paradiamidobenzol und Aethyltriamidobenzol herrührt, jedoch verlangt dieser Punkt noch eine

weitere Untersuchung. Die Substanz wird leicht von Säuren zersetzt, dort haben wir die Zersetzungsproducte noch nicht näher untersucht. Wenn eine nähere Untersuchung die Ansicht bestätigen sollte, dass diese Substanz eine Amidoazoverbindung ist, so wird man sie unter die schon früher von einem der Verfasser beschriebenen β-Naphthylaminazoderivate[1]) zu zählen haben, welche nach Lawson[2]) sich wie Diazoverbindungen verhalten, wenn man sie durch Säuren zerzetzt.

V. Benzyl-Derivate.

Um die weitere Anwendbarkeit der in unserem früheren Berichte beschriebenen Methode zu probiren, haben wir unsere Versuche erweitert durch Herstellung der Benzylderivate der zuvorbeschriebenen Diazoamidoverbindungen. Diese Derivate sind leicht durch Kochen der alkoholischen Lösungen der Kalisalze mit der erforderlichen Menge Benzylchlorid zu erhalten, nur muss man darauf achten, dass die alkoholische Lösung nicht zu verdünnt ist, sonst wird ein Theil des Benzylchlorids direct durch das Alkali zersetzt und die erhaltene Menge des Benzylderivats dadurch verkleinert. Die Benzylirung ist gewöhnlich in 2—3 Stunden vollständig.

1. Paradinitrodiazobenzylamidobenzol,

$$NO_2^{(1)} . C_6H_4^{(4)} . N_2 . \underbrace{N(C_7H_7)}^{(4)} C_6H_4^{(1)} . NO_2$$

Es wird durch Benzylirung der Paradinitrodiazoamidoverbindung gebildet; es ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 187° schmelzen. Die Substanz ist in Benzol leicht löslich; eine Probe, aus diesem Lösungsmittel krystallisirt, hatte den Schmelzpunkt 190°.

0.0675 g im luftleeren Raume mit Kupferoxyd verbrannt gaben 10.8 ccm Stickstoff bei 14.7° und 764.3 mm Bar.

	Ber. für $C_{19}H_{15}N_5O_4$	Gefunden
N	18.57	18.87 pCt.

Wenn man die Substanz mit concentrirter Salzsäure in geschlossener Röhre auf dem Wasserbade 3—4 Stunden lang erhitzt, so findet die Zersetzung in derselben Weise statt, wie es bei dem Aethylderivat der Fall war. Der Inhalt der Röhre bestand aus einer klaren Flüssigkeit, welche silberglänzende, laminirte Krystalle enthielt, und aus einer röthlichen, harzartigen Substanz.

Die Krystalle bestanden aus salzsaurem Benzylparanitranilin, jedoch blieb der grösste Theil dieser Substanz in dem harzartigen Zersetzungsproduct infolge seiner schwach basischen Eigenschaften zu-

---

[1]) Journ. Chem. Soc. Trans. XLIII, 430 und XLV, 116.

[2]) Diese Berichte XVIII, 796.

rück. Das harzartige Product lieferte, der Dampfdestillation unterworfen, Paranitrochlorbenzol, und aus dem Rückstande wurde das Benzylnitranilin durch verdünnte Essigsäure (gleiche Theile Säure und Wasser) gelöst; beim Erkalten krystallisirt es aus.

Benzylparanitranilin, $C_6H_4{<}^{NO_2\ (1)}_{NH.C_7H_7\ (4)}$

bildet nach Reinigung durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol goldgelbe Platten, welche leicht in Alkohol löslich sind und bei 142°—143° schmelzen. Es ist eine sehr schwache Base und bildet kein Platinsalz. Man erhielt das Nitrosamin durch Hinzufügung der nöthigen Menge Natriumnitrit zu der Lösung der Substanz in Alkohol und verdünnter Salzsäure. Nach Verdünnung mit Wasser scheidet sich ein weisser, flockiger Niederschlag aus, welcher, nachdem er gesammelt und mit Wasser gewaschen, aus verdünntem Alkohol und dann aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt wurde. Er bildet flache, strohgelbe, silberglänzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol und Benzol leicht löslich sind und bei 107.5° schmelzen.

0.0994 g im luftleeren Raume mit Kupferoxyd verbrannt gaben 14.1 ccm Stickstoff bei 16.5° und 752.2 mm Bar.

Ber. f. $C_6H_4NO_2.N(NO)C_7H_7$		Gefunden
N	16.34	16.32 pCt.

2. Metadinitrodiazobenzylamidobenzol,

$NO_2 . C_6H_4 . N_2 . N(C_7H_7)C_6H_4 . NO_2$

(1) (3) (3) (1)

Diese Substanz aus der correspondirenden Diazoamido-Verbindung gebildet, krystallisirt aus ihrer alkoholischen Lösung in blassgelben Nadeln, welche in der Flüssigkeit in brillanten prismatischen Farben glänzen. Es ist löslicher in Alkohol als sein vorhergehend beschriebenes Isomeres und, gleich dem Letzteren, löst es sich leicht in Benzol, sein Schmelzpunkt liegt bei 142°.

0.1659 g gaben 0.3680 g Kohlensäure und 0.0620 g Wasser

Ber. f. $C_{19}H_{15}N_5O_4$		Gefunden
C	60.48	60.49 pCt.
H	3.97	4.15 »

Durch Zersetzung mittelst Salzsäure liefert es Metanitrochlorbenzol und Benzylmetanitranilin. Letzteres ist mehr basisch als die correspondirende Para-Verbindung und kann aus dem Inhalt der Röhre mittelst warmer Salzsäure gelöst werden; das Chlorhydrat sondert sich alsdann beim Kühlen in der Form von grossen, silberglänzenden Platten aus. Wenn man die freie Base aus verdünntem Alkohol langsam krystallisiren lässt, so bildet sie sehr prächtige, goldgelbe La-

mellen, welche bei 107° schmelzen. Die trockenen Krystalle sind in hohem Grade elektrisch.

Das Nitrosamin $C_6H_4 <^{NO_2}_{N(NO)C_7H_7}$ $^{(1)}_{(3)}$ wird leicht durch Zufügung von Natriumnitrit zur Lösung der Substanz in Essigsäure gebildet und setzt sich nach Verdünnung mit Wasser als ein dickflüssiges Oel ab, welches beim Stehen nicht fest wird.

3. Benzylderivat der unsymmetrischen Dinitrodiazoamido-Verbindung.

Zur Bestätigung der Resultate, welche durch Einwirkung des Jodäthyls erhalten wurden, haben wir durch sorgfältigen Vergleich gefunden, dass das Benzylderivat der Verbindung, welche durch Einwirkung von diazotirtem Metanitranilin auf Paranitranilin entsteht, mit dem Benzylderivat der Verbindung identisch ist, welche man erhält, wenn Metanitranilin mit diazotirtem Paranitranilin behandelt wird. Die Substanz ist fast unlöslich in Alkohol, dagegen leicht löslich in Benzol. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus dem letztgenannten Lösungsmittel bildet sie mikroskopische gelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 180° liegt.

0.2067 g im luftleeren Raume mit Kupferoxyd verbrannt gaben 32.8 ccm Stickstoff bei 14° und 748.5 mm Bar.

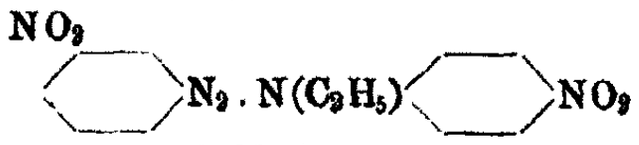
Ber. f. $C_{19}H_{15}N_5O_4$		Gefunden
N	18.57	18.38 pCt.

Beim Zersetzen mittelst concentrirter Salzsäure liefert sie eine Mischung von Benzylpara- und Benzylmetanitranilin und der beiden correspondirenden Nitrochlorbenzole. Die gemischten Benzylnitraniline gaben direct die Indaminreaction beim Reduciren und Oxydiren.

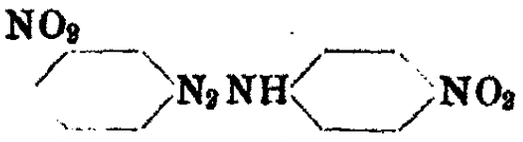
VI. Zusammenfassung und theoretische Betrachtungen.

Obgleich es auf dieser Stufe der Untersuchungen voreilig wäre, zu weitläufig zu generalisiren, so scheint es dennoch wünschenswerth, die theoretischen Punkte der gegenwärtigen Versuche zu betrachten, wenn auch nur, um die Thatsachen in einem klaren Lichte darzustellen und so den Weg für die weitere Ausdehnung unserer Arbeit zu bahnen. Die Identität derjenigen unsymmetrischen Verbindung, welche durch Einwirkung des diazotirten Metanitranilins auf Paranitranilin entsteht, mit derjenigen, welche erhalten wird, wenn diazotirtes Paranitranilin auf Metanitranilin einwirkt, kann nur bewerkstelligt werden durch die Uebertragung der N_2-Gruppe zu der Stellung, welche von der NH-Gruppe besetzt war, in der einen oder anderen der beiden Darstellungsmethoden. Die Aethylderivate, welche wir im Laufe der Untersuchung erhalten haben, ermöglichen uns mit einiger Sicherheit

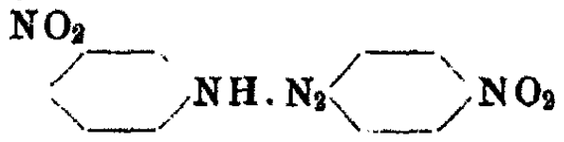
die Behauptung aufzustellen, dass die Umlagerung der N_2-Gruppe zu der der Parastellung vor sich geht. Dieses geht aus der Thatsache hervor, dass das Aethylderivat, vom Schmelzpunkt 174°—175°, durch Einwirkung von diazotirtem Metanitranilin auf Aethylparanitranilin erhalten, isomer und nicht identisch ist mit dem Aethylderivat (Schmelzpunkt 148°) der unsymmetrischen Verbindung, welches durch directe Aethylirung erhalten wurde. Wenn, wie es Aussehen und Eigenschaften andeuten, dieses bei 174°—175° schmelzende Derivat eine wahre Diazoamido-Verbindung ist, so müsste ihre Formel sein:



d. h. dieselbe muss ein Aethylderivat der unbekannten Verbindung

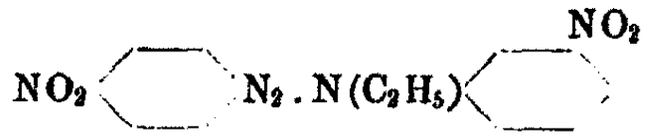


sein, und deshalb muss die unsymmetrische Verbindung vom Schmp. 211° (Aethylderivat 148°) die Structurformel



haben.

Hieraus ergiebt sich, dass, wenn Metanitranilin diazotirt und mit Paranitranilin verbunden wird, die N_2-Gruppe zu der Paranitranilinhälfte des Moleküls übergeht. Der eine Beweis, welcher für die directe Bestätigung des ebengenannten Schlusses nöthig ist, würde die Bildung des unsymmetrischen Aethylderivats (Schmp. 148°), dessen Formel wahrscheinlich



ist, aus diazotirtem Paranitranilin und Aethylmetanitranilin sein. Aber wie schon erwähnt, nimmt hier augenscheinlich die Reaction einen anderen Verlauf und führt zur Entstehung eines Körpers, welcher eine Amidoazoverbindung zu sein scheint.

In Bezug auf die Uebertragung der N_2-Gruppe zur Parastellung können wir hier darauf hinweisen, dass schon Beweise ähnlicher Art in dem schon erwähnten Berichte von Nölting und Binder[1]) zu finden sind.

Wie schon von Griess darauf hingedeutet, finden diese Forscher, dass die Amidoazoverbindung, welche durch Einwirkung des diazotirten Anilins auf Paratoluidin entsteht, mit derjenigen identisch ist,

[1]) Bull. Soc. Chim. XLII, 336.

welche durch Einwirkung von diazotirtem Paratoluidin auf Anilin erhalten wird. Wenn man diese Verbindung mittelst Brom zersetzt, so giebt sie als Zersetzungsproducte Paradiazotoluolbromid und Tribromanilin, woraus die Verfasser schliessen, dass sie die Formel:

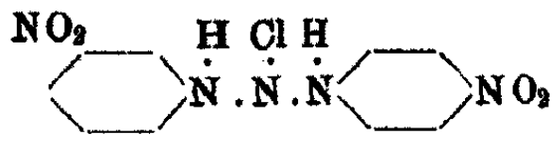
$$\underset{(1)}{CH_3} . C_6H_4 . \underset{(4)}{N_2} . NH . C_6H_5$$

besitzt.

Deshalb scheint es, dass, wenn Anilin diazotirt und mit Paratoluidin verbunden wird, eine ähnliche Umlagerung der N_2-Gruppe stattfindet.

Diese Umlagerung kann vielleicht am besten durch die Andeutung von V. Meyer[1]) erklärt werden, dass zuerst ein Zwischenproduct gebildet wird. Dieser Ansicht gemäss würden die Reactionen, welche stattfinden, wenn eine Lösung von Metanitrodiazobenzolchlorid zu einer Lösung von Metanitroanilin gefügt wird, folgendermaassen sein:

1. Stufe.



2. Stufe.



3. Stufe.



Diese letzte Verbindung liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure eine Mischung der beiden Nitraniline und der beiden Nitrochlorbenzole, so dass man vermuthen muss, dass bei hoher Temperatur eine Zwischenverbindung gebildet wird und sich diese nach zwei Richtungen zersetzt:

I.



II.



Die erste Zersetzungsmethode würde eine Diazoamidoverbindung geben, welche mittelst Salzsäure in Paranitrochlorbenzol und Metanitranilin zersetzt wird.

Die zweite würde auf ähnliche Weise zur Bildung von Metanitrochlorbenzol und Paranitranilin führen.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2447.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass beide Reactionen zur selben Zeit in der geschlossenen Röhre bei 100° vor sich gehen. Die gemischten Producte, welche durch die Zersetzung der Aethyl- und Benzylderivate der obengenannten Verbindung erhalten werden, kann man auf ähnliche Weise erklären:

I. 

II. 

Jedoch wird bei der zweiten Methode das Alkylradical nicht wirklich in Freiheit gesetzt, sondern tauscht sich im Augenblicke der Zersetzung gegen den Wasserstoff der Imidogruppe aus. Dagegen muss man, wenn das Alkylradical die stabilere Parastellung schon eingenommen hat, wie es bei der Verbindung vom Schmp. 174—175° der Fall ist:



annehmen, dass die Zersetzung auf die oben gezeigte, einfachere Weise stattfindet; die Producte sind alsdann, wie wir gezeigt haben, blos Aethylparanitranilin und Metanitrochlorbenzol.

Zum Schlusse sprechen wir mit Vergnügen den HH. H. T. Pentermann, W. P. Dreaper und C. F. Pfeiffer unseren besten Dank für die freundliche Hülfe aus, welche sie uns im Laufe dieser Untersuchung geleistet haben.

Finsbury Technical College, London, den 16. December 1886.

681. A. Bernthsen: Eine neue Synthese des Thiodiphenylamins.

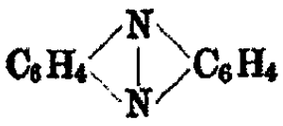
[Mittheilung aus dem chemischen Institut von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. December.)

Durch zum Theil aus dem hiesigen Institut hervorgegangene Untersuchungen haben sich dem Anthracen die Verbindungen



Acridin



Phenazin

und



Thiodiphenylamin

als Chromogene an die Seite gestellt. Da das Anthracen nachweislich ein Di-ortho-di-phenylenderivat ist, ist auch für die anderen Verbindungen der Charakter von Di-ortho-verbindungen sehr wahrscheinlich, und für das Acridin z. B. durch die Bildung von Chinolindicarbonsäure, für das Phenazin durch seine schöne Synthese[1]) und andere, neuerdings besprochene Argumente[2]) gestützt. Auch dafür, dass im Thiodiphenylamin eine analoge Atomverbindung vorhanden sei, haben bereits einige Wahrscheinlichkeitsgründe [von mir[3]) und von Möhlau[4])] beigebracht werden können.

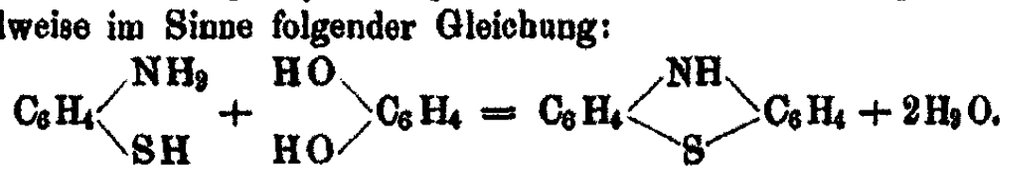
Immerhin war es für das Thiodiphenylamin wünschenswerth, noch weitere Stützen für die dargelegte Anschauung zu finden. Eine solche bietet sich in seiner Bildung aus *o*-Amidophenylmercaptan und Brenzcatechin.

Je 1 g dieser beiden Verbindungen (deren erstere nach der Vorschrift von A. W. Hofmann aus Acetanilid und Schwefel dargestellt wurde) wurden mit einander im Rohr etwa 30 Stunden lang auf 220 bis 240° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck und reichlichem Entweichen von Schwefelwasserstoff. Das Reactionsproduct, durch Auskochen mit Alkali und mit Säuren von etwaigem Ausgangsmaterial befreit, wurde mehrfach aus Aether und Petroläther krystallisirt, dann der Sublimation unterworfen. Man erhielt die charakteristischen, farblosen, leicht violettlich gefärbten, schwach riechenden Blätter des Thiodiphenylamins, welches durch seinen Schmelzpunkt (180°) und seine so empfindlichen und sicheren Reactionen (cf. diese Berichte XVI, 2898 unten) mit Sicherheit identificirt werden konnte. So genügten einige Stäubchen, um durch Nitrirung, Amidirung und Oxydation mit Eisenchlorid die schön violette Lösung des Thionins (Lauth'sches Violett) entstehen zu lassen, welches durch sein Verhalten gegen

[1]) Merz, Diese Berichte XIX, 725; Ris, das., 2206.
[2]) Bernthsen und Schweitzer, Ann. Chem. Pharm. 236, 338 u. 339.
[3]) Bernthsen, Methylenblau, Ann. Chem. Pharm. 230, 99.
[4]) Möhlau, Diese Berichte XIX, 2013.

concentrirte Schwefelsäure (grüne Färbung), concentrirte Salzsäure (blaue Färbung), Jodkalium, Kaliumbichromat (violette Fällungen), Schwefelammonium (Bildung des rapid zurückoxydirbaren Leukothionins) etc. etc. weiter identificirt werden konnte. Desgleichen zeigt das sublimirte Product die dem Thiodiphenylamin eigenthümliche grünbraune Färbung mit Rosaablauf beim Lösen in concentrirte Schwefelsäure und deren Uebergang beim Erhitzen in Violett.

Das *o*-Amidophenylmercaptan und Brenzcatechin reagiren daher theilweise im Sinne folgender Gleichung:



Diese Reaction liefert für den Di-ortho-Charakter des Thiodiphenylamins eine wichtige Stütze.

Die Ausbeute an Thiodiphenylamin ist gering.

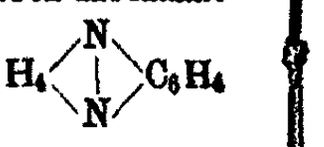
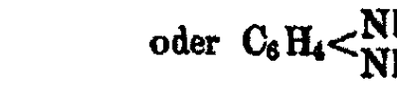
---

682. A. Bernthsen: Ueber pyrogene Bildung des Phenazins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut von A. Bernthsen, Heidelberg.]

(Eingegangen am 27. December.)

Das Phenazin,  , hat in der letzten Zeit durch seine Identificirung mit dem Claus'schen Azophenylen, durch seine Synthese aus Brenzcatechin und *o*-Phenylendiamin, und vor allem durch den Nachweis seiner chromogenen Natur und seiner nahen Beziehungen zu Toluylenroth und somit wahrscheinlich auch Safranin, ein erhöhtes Interesse gewonnen.[1])

Man wird sich erinnern, dass ich zu Anfang dieses Jahres, also zu einer Zeit, als die drei oben erwähnten Thatsachen noch unbekannt waren, über Versuche zur Synthese einer Verbindung  oder  durch Ueberhitzen von Anilin berichtet habe.[2])

---

[1]) A. Bernthsen und H. Schweitzer, Ann. Chem. Pharm. 236, 332—350. Daselbst Literaturangaben. — Kurze Ankündigung: Diese Berichte XIX, 2604.

[2]) Diese Berichte XIX, 420.

Diese Versuche waren insofern erfolglos geblieben, als die aus dem entstandenen complexen Basengemisch isolirte krystallisirte Verbindung, das Isobenzidin, eine andere als die erwartete Zusammensetzung zeigte. Die relativ geringe Menge anderer erhaltenen basischen Substanzen, deren mindestens weitere drei vorhanden waren (l. c. S. 423), war zur Untersuchung unzureichend, um so mehr, als die Eigenschaften der gesuchten Verbindung damals noch unbekannt waren (vgl. Ann. Chem. Pharm. 236, 333 unten).

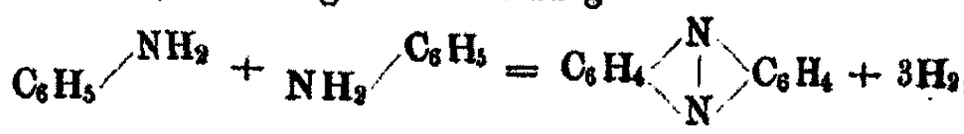
Da nunmehr aber das Phenazin in die Reihe der nicht nur wohl charakterisirten, sondern sogar sehr leicht zu erkennenden Verbindungen getreten ist, so habe ich es für erforderlich gehalten, auf Grund seiner nunmehr bekannten Reactionen erneut auf dasselbe unter den Producten des Durchleitens von Anilin durch glühende Röhren zu fahnden.

Zur Isolirung wurde besonders der schwach basische Charakter des Phenazins benutzt. Dasselbe löst sich nämlich in nicht zu verdünnter Salzsäure, zumal in der Wärme, leicht auf, wird aber aus dieser Lösung, eventuell nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Aether wieder extrahirt; auch wird es aus einer concentrirteren Lösung in nicht zu viel Salzsäure durch Versetzen mit kochendem Wasser in Nadeln gefällt.

Das genannte zäh-klebrige, schwärzliche Basengemisch wurde daher wiederholt mit mässig verdünnter heisser Salzsäure ausgezogen, die braune Lösung mit Ammoniak gefällt, dann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung wiederholt mit schwachen Salzsäurelösungen durchgeschüttelt. Letztere nehmen die stärker basischen Substanzen, aber nicht das Phenazin, auf. Der Aether wurde abdestillirt, der Rückstand mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen, die gelbbraunen Lösungen nach dem Erkalten von etwas braunem (leicht phenazinhaltigen) Harz filtrirt und mit Ammoniak gefällt. Die schmutzig gelbliche Fällung wurde sublimirt. Man erhielt so glänzende, hellgelbe Krystallnadeln, welche sich mit dem Phenazin (Azophenylen) in allen Reactionen identisch erwiesen. Sie lösten sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother, beim Verdünnen hellgelb werdender Farbe, in Alkohol oder Aether leicht, in heissem Wasser nur sehr schwierig (fast farblos), in Salzsäure mit gelber Farbe. Mit Metallsalzen giebt die salzsaure Lösung die gleichen krystallinischen Niederschläge wie das Azophenylen. Mit Schwefelammonium entsteht eine weisse, schwer lösliche Hydroverbindung u. s. f. Weiter zeigt die salzsaure Lösung in charakteristischer Weise die für das Phenazin und Methylphenazin beschriebene Eigenschaft, mit Zinnchlorür eine grüne krystallisirende Verbindung zu bilden und selbst in verdünnterer Form noch durch jenes Reagens schön grün (mit gelbem Ablauf) gefärbt zu werden.

Der Schmelzpunkt liegt, wie jener des Phenazins, bei 170½—171°. Diese Reactionen sind für das Phenazin so charakteristisch, dass eine Analyse, zu welcher auch das Material nicht ausgereicht hätte, füglich unterlassen werden durfte.

Es ist somit der Beweis erbracht, dass thatsächlich, wie ich es vorausgesehen, Phenazin in geringer Menge auf pyrogenem Wege aus Anilin entsteht, nach folgender Gleichung:



also durch eine Reaction, welche völlig der pyrogenen Bildung von Anthracen aus Toluol entspricht.[1])

---

[1]) Es sei gestattet, an die vorliegende Notiz einige kurze Bemerkungen mit Rücksicht auf die im letzten Heft, No. 17, erschienene Mittheilung von R. Nietzki: »Zur Geschichte der Safraninfarbstoffe« anzuknüpfen. R. Nietzki sagt unter Anderem, die Ursache der Aufklärung der Constitution der Safranine (die er also offenbar zugiebt) sei »weder in der Thatsache, dass Hr. Bernthsen beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren eine Base $C_6H_4<^{NH}_{NH}>C_6H_4$ zu erhalten hoffte und nicht erhielt, noch in der Hrn. Andresen aufgefallenen Analogie zwischen Safranin und Methylenblau zu suchen,« sondern es seien Witt's Arbeiten über die Eurhodine gewesen, »welche den Chemikern (d. h. Andresen und mir [A. Bernthsen]) über die Natur der Safranine und analoger Farbstoffe die Augen öffneten,« und durch welche »nun wohl auch die Formel des Toluylenroth gegeben war.«

Hierzu ist zu bemerken:

1. Meine im April d. J. in den Verhandlungen des Naturhistorischen Vereins zu Heidelberg niedergelegten Ansichten über die Constitution der Safranine habe ich erst dann dem Leserkreis dieser Berichte auszüglich unterbreitet, als von anderer Seite (Andresen) die Discussion eröffnet wurde, und zudem durch die Untersuchung von H. Schweitzer und mir das Toluylenroth aufgeklärt und somit eine wichtige experimentelle Stütze für meine Safraninтheorie geschaffen war.

2. Dass bei der Abfassung der genannten Toluylenrotharbeit in gebührender Weise auf den Antheil Witt's hingewiesen worden ist, lehrt ein Einblick in die betreffenden Veröffentlichungen (Diese Ber. l. c. 2605; Ann. Chem. Pharm. l. c. 336), durch welchen sich auch der (einer gewissen »voreiligen Speculation« [R. Nietzki] nicht entbehrende) letztcitirte Passus von R. Nietzki erledigt.

3. Wenn ich gerne constatire und constatirt habe, dass Witt's Untersuchungen über Eurhodin (es lagen im April d. J. No. I und II vor) meinen

683. Victor Meyer: Ueber Thiodiglykolverbindungen.

(Eingegangen am 27. December.)

Vor einiger Zeit[1]) beschrieb ich Versuche, welche auf die Bildung eines geschlossenen Moleküls aus 5 Kohlenstoff- und einem Schwefelatom abzielten. Meine Absicht war, zunächst einen Körper von der Formel:

$$S<^{CH_2 . CH_2Cl}_{CH_2 . CH_2Cl}$$

zu gewinnen, um aus diesem mittelst Natriummalonsäureäther die Verbindung

$$S<^{CH_2 . CH_2}_{CH_2 . CH_2}>C<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$$

zu erhalten.

Um das soeben genannte Chlorid darzustellen, ging ich vom Thiodiglykol

$$S<^{CH_2 . CH_2 . OH}_{CH_2 . CH_2 . OH}$$

aus. Diese Verbindung erhielt ich aus Aethylenchlorhydrin und einer

---

Ansichten zur wesentlichen Stütze gereichten, so darf ich doch das bescheidene Verdienst für mich beanspruchen, dass bereits durch die Ermittelung der Constitution des Acridins und des Thiodiphenylamins, jener zwei dem Anthracen sich anschliessenden hervorragenden Chromogene, auch der chromogene Charakter einer etwaigen Verbindung $C_6H_4<^{N}_{N}>C_6H_4$ wahrscheinlich geworden ist, und dass ich schon zu einer Zeit, als die Constitution des Eurhodins noch unzutreffend gedeutet wurde (Herbst 1884), bemüht war, das Phenazin darzustellen. Es freut mich durch obige Notiz, gegenüber den eingangs citirten Worten von R. Nietzki, zeigen zu können, dass der eingeschlagene Weg im Princip kein verfehlter war.

4. Auf die den aufgestellten Safraninformeln noch entgegenstehenden Schwierigkeiten habe ich selbst hingewiesen und sie nur unter gewissen Vorbehalten (s. d. B. 2691, Z. 7 ff. und 2692 Anm.) gegeben, welche Hr. Nietzki selbst als der erneuten Prüfung werth erachtet. Letztere ist zunächst abzuwarten.

5. In Anbetracht der Absicht R. Nietzki's, die voraussichtliche Muttersubstanz der Safranine, $C_6H_4<^{NH}_{N(C_6H_5)}>C_6H_4$, synthetisch zu gewinnen, gedenke ich meine eigenen diesbezüglichen Versuche auf einige Zeit zurückzustellen, behalte mir aber vor, gegebenenfalls dieselben wieder aufzunehmen.

[1]) Diese Berichte XIX, 632.

wässerigen Lösung von Kaliumsulfid, also in derselben Weise, nach welcher Carius die Substanz dargestellt hat. Ich glaube aber, dass dieser Forscher den von ihm beschriebenen Körper garnicht als solchen unter den Händen gehabt hat, denn die Eigenschaften, die er angiebt, sind ganz andere, als die, welche ich beobachtet habe. Carius[1]) beschreibt die Substanz als in Wasser unlösliche Krystalle, während ich sie als ein Oel erhielt, das — wie bei einem Glykol zu erwarten — mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist.

Um das Thiodiglykol zu erhalten, versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung von Kaliumsulfid (K_2S) mit Glykolchlorhydrin; die Mischung, welche sich sehr stark erhitzt, wird im Wasserbade eingedampft. Den Rückstand zieht man mit Alkohol aus, welcher Chlorkalium ungelöst lässt und das Glykol beim Verdampfen, noch mit etwas von diesem Salze verunreinigt, hinterlässt. Durch wiederholtes Aufnehmen mit absolutem Alkohol entfernt man das Chlorkalium. Das bei 100° andauernd getrocknete Glykol ist ein fast geruchloser Syrup.

Thiodiglykolchlorid.

Mit Dreifachchlorphosphor reagirt der Körper lebhaft. Das Chlorid und das kühlgehaltene Glykol wurden tropfenweise vermengt und die Mischung dann in Eis gegossen, wobei sich ein schweres Oel abschied. Dies durch Waschen mit Wasser und Alkalien und dann durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, ist das reine Thiodiglykolchlorid $S<\begin{matrix}CH_2 . CH_2Cl\\CH_2 . CH_2Cl\end{matrix}$ Dasselbe ist ein in Wasser untersinkendes und damit nicht mischbares Oel von schwachem, süsslichem, nicht unangenehm ätherartigem, nur wenig an Schwefelverbindungen erinnernden Geruch. In Eiswasser gestellt, erstarrt es zu zolllangen Prismen. Es siedet unter geringer Zersetzung bei 217° C. Die Analyse ergab:

0.1648 g Substanz lieferten 0.2964 g Chlorsilber und 0.2448 g Baryumsulfat.

Ber. für $SC_4H_8Cl_2$		Gefunden
S	20.12	20.42 pCt.
Cl	44.65	44.48 »

Die beabsichtigten Arbeiten mit diesem Chloride sind nicht fortgeführt worden, einerseits weil, wie die nachstehende Abhandlung des Hrn. Krekeler zeigt, das erstrebte Ziel auf anderem Wege erreicht worden ist, andererseits aber wegen der äusserst giftigen Eigenschaften des Körpers, welche zunächst eine Untersuchung desselben in physiologischer Richtung veranlassten. Es ist höchst auffallend,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 124, 263.

dass diese anscheinend so harmlose Substanz, welche wenig flüchtig, in Wasser fast unlöslich, von sehr schwachem Geruche und ganz neutraler Reaction ist und welche auch nach ihrer chemischen Constitution keineswegs aggressive Eigenschaften erwarten lässt, eine specifisch toxische Wirkung ausübt. Gegen diese scheinen verschiedene Personen sehr verschieden empfindlich zu sein. Ich selbst habe beim andauernden Arbeiten mit dem Körper, ohne dass ich irgend welche Vorsicht anwandte, keine Belästigung verspürt. Dagegen zeigten sich bei einem Praktikanten, welcher die Verbindung darstellte, starke Hautausschläge und eine bald vorübergehende Augenentzündung.

Dass die Chlorverbindung des Radicals $S<^{C_2H_4-}_{C_2H_4-}$ giftig ist, erscheint um so auffallender, als das Sulfid desselben Radicals, das Diäthylendisulfid: $S<^{C_2H_4}_{C_2H_4}>S$, welches sehr flüchtig und von höchst unangenehmem Geruche ist (es sublimirt ähnlich dem Naphtalin schon bei gewöhnlicher Temperatur) ganz ohne Wirkung ist, wie ich, nach mehr als ein jahrlangem fortdauerndem Arbeiten mit diesem Körper, nunmehr wohl constatiren kann. Denn in Zimmern, welche mit dem Geruch dieses Körpers erfüllt waren, haben sowohl meine Praktikanten als ich dauernd ohne alle Belästigung gearbeitet. Auch bei inniger Berührung mit der Haut hat dieser Körper niemals die geringste schädliche Wirkung geäussert. Ebenso ist das Glykol $S<^{CH_2.CH_2.OH}_{CH_2.CH_2.OH}$ ungiftig.

Ich war anfangs geneigt, die an dem Chlorid beobachteten Wirkungen auf besondere Empfindlichkeit eines Einzelnen zurückzuführen, aber ich wurde eines Besseren belehrt durch Versuche, welche auf meine Bitte im hiesigen physiologischen Institute angestellt wurden. Nach diesen hat die Substanz in hohem Maasse gefährliche Eigenschaften, wie die folgenden, vorläufigen und sich auf das anscheinend wichtigste beschränkenden Mittheilungen lehren:

Zweimal wurde je ein mittelgrosses Kaninchen in einem mittelst kräftigen Luftstroms ventilirten abgeschlossenen Raum 3—4 Stunden gehalten; der Luftstrom passirte vor dem Eintritt in den Raum ein Glasrohr, in welchem sich ein mit Thiodiglykolchlorid getränkter Streifen Fliesspapier befand. Die Thiere wurden unruhig, wischten häufig mit den Pfoten Nase und Schnauze, welche eine eigenthümliche starke Röthung zeigten. Auch die Conjunctiva röthete sich und die Augen wurden sehr feucht. Die Wasserabgabe von der Haut schien gesteigert. Am folgenden Tage waren beide Augen stark entzündet, die Lider von eitrigem Secret verklebt. Es stellte sich starker Schnupfen ein; die Ohrlöffel schwollen stark an und im Gehörgang zeigte sich eitrige Entzündung. Am Abend des dritten Tages starben die Thiere an über beide Lungen ausgebreiteter heftiger Pneumonie. — Ein sehr kräftiges Kaninchen, welches durch eine Luftröhrenfistel einige Stunden die Dämpfe des Chlorids einathmete, ohne dass diese auf die Körperoberfläche wirkten,

starb schon am Abend desselben Tages an ausgebreiteter Pneumonie, so dass gar keine Zeit gelassen war zum Auftreten anderer Erscheinungen.

Kaninchen, denen an der Spitze des Ohrlöffels mit einem feinen Pinsel wenig von dem Chlorid auf die unverletzte Haut gebracht worden war, zeigten an der Applicationsstelle gar keine directen Wirkungen; aber das ganze Ohr schwoll mächtig an und in einem Falle entstand vom Grunde des Gehörganges aus eine profus eitrige Entzündung; ein etwaiges Herabfliessen des Mittelst in den Gehörgang war ausgeschlossen, theils durch die Geringfügigkeit der aufgepinselten Quantität, theils durch die Application auf der äusseren Ohrfläche. In einem Falle, in dem bei Wegnehmen der Haare von der Spitze des Ohrlöffels die Haut aufgeschürft war, bewirkte das hier aufgepinselte Chlorid allerdings vorzugsweise Eiterung an dieser Stelle, jedoch auch unter allgemeiner starker Schwellung des ganzen Ohrs und Augenentzündung.

Nach subcutaner Einverleibung von etwa 2 Tropfen des Chlorids in eine Hautwunde am Rücken eines Kaninchens trat Entzündung beider Augen, sehr starker Schnupfen und am dritten Tage Tod in Folge von Pneumonie ein. An der Applicationsstelle selbst hatte sich keinerlei Wirkung gezeigt.

Da die Dämpfe des Chlorids auch auf die mit vorstehend kurz berichteten Versuchen Beschäftigten ähnlich nachtheilige Wirkung äusserten, so mussten diese Versuche abgebrochen werden.

Es scheint, dass das Chlorid seine heftig reizenden Wirkungen wenigstens ganz vorwiegend erst nach Aufnahme ins Blut entfaltet.

Das Glykol und das Sulfid schienen nach wenigen vorläufigen Versuchen bei Kaninchen unschädlich zu sein.

In Bezug auf die Schwefelverbindungen des Aethylens habe ich im Laufe des letzten Jahres noch eine Anzahl Beobachtungen gemacht, welche ich hier kurz mittheilen möchte. Es ist bekannt, dass Aethylenbromid mit Schwefelkalium nicht direct Diäthylendisulfid (F. P. 108°, S. P. 200°) liefert, sondern zunächst ein nicht flüchtiges Polymeres desselben, welches ein weisses, amorphes, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver bildet. Diese Substanz verwandelt sich bei mehrstündigem Sieden mit Phenol und nachherigem Entfernen des Phenols mit Natronlauge glatt in das flüchtige, in Alkohol, Aether u. s. w. leicht lösliche Diäthylendisulfid. Wie ich jetzt gefunden habe, existirt aber ausser jenem längst bekannten, durch Erhitzen mit Phenol spaltbaren Polymeren ein zweites, welches sich in seinen äusseren Eigenschaften von dem ersten in keiner Weise unterscheidet, dennoch aber von demselben total verschieden ist. Dieses zweite Product, ebenfalls ein weisses, amorphes in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w. unlösliches Pulver, bildet sich, wenn man Aethylenbromid mit concentrirter wässeriger Schwefelkaliumlösung längere Zeit zum Sieden erhitzt, während die schon bekannte Modification erhalten wird, sobald Aethylenbromid allmählich zu einer alkoholischen Kaliumsulfidlösung gesetzt wird. Dass der neue Körper von dem älteren total verschieden ist, folgt aus dem Umstande, dass er selbst bei tagelangem Kochen mit Phenol keinerlei Veränderungen erleidet. Bis jetzt ist es

mir überhaupt nicht gelungen, denselben in Diäthylendisulfid zu verwandeln. Diese neue Modification, welche ich, im Gegensatz zu der älteren, als die »nicht spaltbare« (nicht in das einfachere Sulfid umwandelbare) bezeichnen will, kann noch auf andere Weise erhalten werden. Kocht man das oben beschriebene Thiodiglykolchlorid längere Zeit mit Schwefelkaliumlösung, so geht es glatt in die neue Verbindung über:

$$S<^{C_2H_4Cl}_{C_2H_4Cl} + K_2S = 2KCl + S<^{C_2H_4}_{C_2H_4}>S.$$

Es entsteht aber nicht das einfache Sulfid, sondern dasjenige unlösliche Polymere desselben, welches sich beim Kochen mit Phenol in keiner Weise verändern lässt.

Noch eine weitere Synthese des Diäthylendisulfids sowie seines spaltbaren Polymeren möge hier erwähnt werden. Behandelt man Aethylenmercaptan, $C_2H_4<^{SH}_{SH}$, welches, durchaus conform den Angaben C. Werner's[1]) ein farbloses, bei 146° siedendes Oel bildet, mit Natriumäthylat und Bromäthylen, so findet folgende Reaction statt:

$$C_2H_4<^{S.Na}_{S.Na} + C_2H_4Br_2 = 2NaBr + C_2H_4<^{S}_{S}>C_2H_4.$$

Diese Reaction kann man nach Belieben so leiten, dass entweder das einfache Disulfid oder aber das spaltbare Polymere desselben gebildet wird. Wird das Natriumsalz des Mercaptans mit wenig Alkohol übergossen und die nöthige Menge Aethylenbromid auf ein Mal ohne Abkühlung hinzugefügt, so entsteht unter Selbsterhitzung das Polymere. Wendet man aber das fünfzigfache Gewicht Alkohol als Verdünnungsmittel an und setzt das Aethylenbromid tropfenweise unter guter Abkühlung hinzu, so entsteht das flüchtige und leicht lösliche Diäthylendisulfid. Das im ersteren Falle erhaltene Polymere ist die spaltbare Modification; denn bei mehrstündigem Kochen mit Phenol wurde es glatt in Diäthylendisulfid verwandelt.

Um Aethylenmercaptan darzustellen, verfährt man am besten folgendermaassen:

45 g fein zerriebenes Aetznatron werden in möglichst wenig Alkohol aufgelöst und durch vollkommenes Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas in Natriumsulfhydrat übergeführt. Zu der so erhaltenen alkoholischen Lösung des letzteren werden 50 g Aethylenbromid hinzugesetzt. Ist die augenblicklich auftretende stürmische Reaction, bei welcher der Alkohol ins Sieden geräth und grosse Mengen Bromnatrium sich ausscheiden, beendet, so wird noch kurze Zeit erhitzt, nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt und die gesammte Flüssigkeit sofort mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung

[1]) Z. f. Chem. u. Phys. 1862, 581.

hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers ein farbloses Oel, welches der Hauptmenge nach aus Dithioglykol (S. P. 146°) bestand (Ausbeute 60 pCt.)

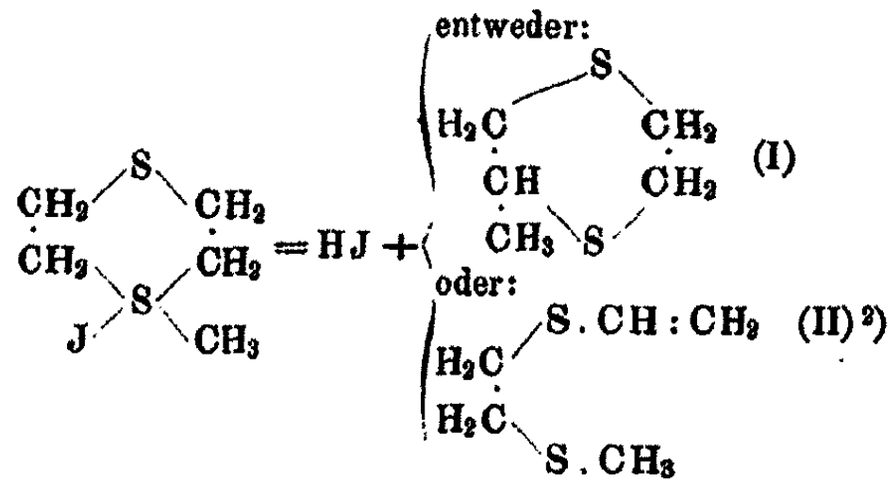
Dabei bilden sich übrigens stets Polythioäthylenglykole, welche sich beim Sieden (das bei dauernd steigenden Temperaturen bis oberhalb 300° erfolgt) unter Schwefelwasserstoffentwicklung immer weiter condensiren. Diese Polythioglykole sind farblose Oele, die sich in Aether lösen, aber auffallender Weise mit Wasser und auch mit Alkohol nicht mischbar sind.

Die Chemie des Diäthylendisulfids bietet noch manche interessante Punkte, welche aufzuklären ich mich bestrebe. Wie kürzlich mitgetheilt [1]), gibt das Jodmethyladditionsproduct desselben mit Silberoxyd gekocht ein flüchtiges Oel, gemäss der Gleichung:

$$S<^{C_2H_4}_{C_2H_4}>S<^{J}_{CH_3} + AgOH = AgJ + H_2O + C_5H_{10}S_2.$$

Um dies Oel zu erhalten bedarf es, wie ich gefunden habe, nicht des Silberoxyds, sondern das Sulfinjodür wird in ebenso glatter Weise durch Kochen mit Natronlauge gespalten. Auch das Jodäthyladditionsproduct des Diäthylendisulfids verhält sich in derselben Weise und liefert, mit wässeriger Natronlauge gekocht, ein bei 210—212° siedendes wasserhelles Oel. Ueber die Constitution dieses merkwürdigen Körpers lässt sich a priori Bestimmtes nicht angeben, und ich verweise in dieser Hinsicht auf die Bemerkungen von Mansfeld und mir (diese Berichte XIX, 2665).

Da die Annahme, dass das leichtflüchtige wasserhelle Oel, das ganz den Geruch der Alkylsulfide besitzt, noch den vierwerthigen Schwefel der Sulfine enthält, mehr als unwahrscheinlich — übrigens durch Mansfeld (loc. cit.) besonders widerlegt ist — so bleibt kaum eine andere Möglichkeit als die, den Process der Jodwasserstoffabspaltung folgendermaassen aufzufassen:



[1]) Diese Berichte XIX, 2658.

[2]) An Stelle der Vinylgruppe, welche die Formel (II) enthält, könnte man allenfalls auch einen aus Schwefel und 3 oder 4 Kohlenstoffatomen be-

Diese beiden Auffassungen entsprechen den Ansichten, welche A. W. Hofmann einerseits und Ladenburg andererseits über die Natur des Dimethylpiperidins vertreten.

Um die erstere Annahme zu prüfen, schien sich ein einfacher synthetischer Weg zu bieten. Oben habe ich gezeigt, dass das Natriumsalz des Thioglykols, $C_2H_4{<}^{SNa}_{SNa}$, mit Aethylenbromid Diäthylendisulfid erzeugt. Es war nun zu erwarten, dass man mittelst Propylenbromid einen Körper der Formel (I) erhalten werde:

$$\begin{matrix}CH_2.S.Na\\ CH_2.S.Na\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2\\ CHBr\\ CH_2Br\end{matrix} = 2NaBr + \begin{matrix}CH_2 & S & CH_3\\ & & CH\\ CH_2 & S & CH_2\end{matrix}$$

Leider lässt sich der Versuch zur Entscheidung nicht verwerthen. Lässt man nämlich Propylenbromid in noch so starker Verdünnung mit Alkohol auf Natriumthioglykol einwirken, so erhält man stets ein nicht spaltbares Polymeres in Gestalt eines schneeweissen Pulvers, das in Aether, Alkohol u. s. w. unlöslich und nicht flüchtig ist und auch durch Erhitzen mit Phenol keine Spur eines flüchtigen Körpers liefert.

Es wurde nun die experimentelle Prüfung der Formel (II) in Angriff genommen.

Enthält der Körper die Vinylgruppe, so konnte er möglicherweise Brom, Bromwasserstoff oder Wasserstoff addiren. — Um die Untersuchung in dieser Richtung vorzunehmen, schien es zweckmässiger, nicht mit dem Methyl-, sondern dem Aethylderivate zu experimentiren, welches aus dem Jodäthyladditionsproduct des Diäthylendisulfids entsteht und, wie oben gesagt, ein bei 210—212° siedendes Oel bildet. Dies musste, wenn es Wasserstoff aufnimmt, in den leicht darstellbaren und daher zur Vergleichung gut geeigneten Diäthyläther des Thioglykols $\begin{matrix}C_2H_2.S.C_2H_5\\ C_2H_2.S.C_2H_5\end{matrix}$ übergehen. Mit diesem hat der Körper überhaupt grosse Aehnlichkeit; beide Substanzen haben, wie ich gefunden habe, den gleichen Siedepunkt und Geruch. Aber sie unterscheiden sich durch ihr specifisches Gewicht in sehr erheblicher Weise, wie folgende Zusammenstellung beweist:

---

stehenden Ring annehmen:

$$\begin{matrix}CH.S.CH_2.CH_2\\ CH_2.S.CH_3\end{matrix} \text{ oder } \begin{matrix}CH_2.S.CH_2.CH_2\\ CH\text{———}\\ \quad S.CH_3\end{matrix},$$

endlich sich auch vorstellen, dass die Methylgruppe an der Abspaltung von Jodwasserstoff betheiligt sei. Doch verdienen diese Annahmen weniger Berücksichtigung, als die oben gemachten.

$C_2H_4<^{S.C_2H_5}_{S.C_2H_5}$ [1]):	Der neue, um zwei Wasserstoffatome ärmere Körper
Siedepunkt: 210—212°	210—214°
Spec. Gewicht bei $15^1/_2^0$ C.: 0.98705	1.01921

Zunächst wurde der neue Körper durch Alkohol und Natrium nach der Ladenburg'schen Methode zu reduciren versucht. Allein er blieb bei dieser Behandlung unverändert, wie die Bestimmung des specifischen Gewichtes ergab: 1.0167 bei 19—20° C. Der Siedepunkt nach der Reduction war: 210—214°. Ebenso negativ verliefen die Versuche, den Körper mit Bromwasserstoff zu verbinden. Er nahm selbst beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° C. (wobei er zum grossen Theil zerstört wird) nur Spuren von Brom auf. Ueber das Verhalten gegen Brom hat schon Hr. Mansfeld berichtet.

Es bleibt nun noch übrig, die Formel II auf synthetischem Wege zu prüfen.

Es leuchtet ein, dass ein nach dieser zusammengesetzter Körper nichts anderes wäre als der Aethylvinyläther des Thioglykols:

$$C_2H_4<^{S.C_2H_5}_{S.CH:CH_2}.$$

Diesen darzustellen, wird freilich keine ganz leichte Aufgabe sein, aber ich habe Versuche, welche darauf abzielen, bereits in Angriff genommen. Die Frage nach der Constitution der neuen eigenthümlichen Körperklasse würde als gelöst zu betrachten sein, wenn sich der neue Körper mit diesem Aether als identisch erwiese.

Von meinem Assistenten Hrn. Dr. R. Demuth bin ich bei dieser Untersuchung in sehr wirksamer Weise unterstützt worden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

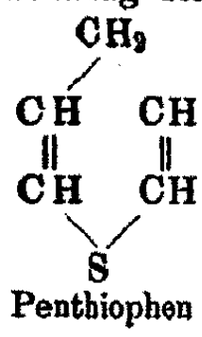
[1]) Die Verbindung $C_2H_4<^{S.C_2H_5}_{S.C_2H_5}$ bereitete ich mir aus Aethylenbromid und einer Lösung von Aethylenmercaptan in wässriger Natronlauge.

684. Karl Krekeler: Ueber die Penthiophengruppe.

(Eingegangen am 27. December.)

Nachdem durch die Untersuchung der Thiophenreihe erwiesen war, dass man im Benzolmolekül die eine der drei Acetylgruppen durch Schwefel ersetzen kann, ohne dass der specifische Charakter als »aromatische Verbindung« eine Beeinträchtigung erleidet, entstand die Frage, ob zum Zustandekommen einer dem Thiophen analogen

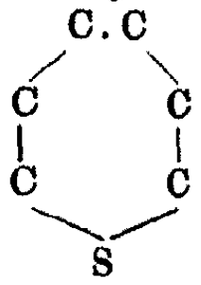
Substanz gerade 4 Kohlenstoffatome nothwendig seien, oder ob auch deren 5 oder 6 eine ähnliche Verbindung erzeugen könnten, wenn sie zu einer durch Schwefel geschlossenen Kette gruppirt sind. Schon früher[1]) hat denn auch Hr. Professor Victor Meyer Versuche besprochen, welche auf die Gewinnung der Verbindung



Penthiophen

abzielten.

Da das Thiophen — wie Volhard und Erdmann gezeigt haben — in grosser Menge bei der Destillation von Bernsteinsäure mit Schwefelphosphor erhalten wird, so konnte man vermuthen, dass die Glutarsäure bei gleicher Behandlung einen thiophenartigen Körper von der oben gezeichneten Formel (Penthiophen), die Adipinsäure aber eine Verbindung erzeugen werde, welche den Kern

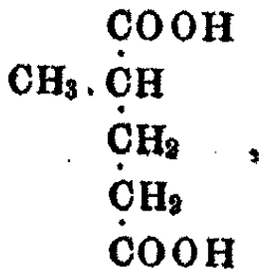


enthielte. Allein bei näherer Ueberlegung lässt sich doch voraussehen, dass die Analogie mit der Bernsteinsäure keine vollständige sein wird. Bedenkt man, dass nur die γ-Oxysäuren sich regelmässig und glatt in Lactone verwandeln, während δ- und ε-Lactone — welche einen Ring von mehr als 4 Kohlenstoffatomen enthalten — keineswegs mit der gleichen Leichtigkeit erhalten werden, so lässt sich erwarten, dass auch die genannten Homologen der Bernsteinsäure, — wenn überhaupt — so doch in viel weniger glatter Weise in geschlossene, schwefelhaltige Moleküle verwandelt werden. Das dürfte denn auch wohl der Grund sein, warum über die Zersetzung dieser Säuren durch Schwefelphosphor bisher nichts bekannt geworden ist. — Es sind fast zwei Jahre her, seit Volhard und Erdmann die Umwandlung der Bernsteinsäure in Thiophen aufgefunden haben; Kilogramme von Thiophen sind auf diese Weise in den Fabriken chemischer Präparate hergestellt, und dem Thiophen homologe und analoge Körper sind nach ähnlichen Reactionen gewonnen worden.

[1]) Diese Berichte XIX, 632.

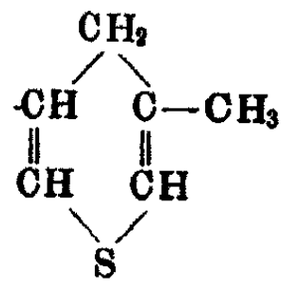
Es kann kaum bezweifelt werden, dass auch versucht worden ist, die Umsetzung auf die höheren Analogen der Bernsteinsäure auszudehnen. Aber die Glutarsäure und Adipinsäure, welche thiophenartige Ringe mit 5 und 6 Kohlenstoffatomen erzeugen sollten, sind in grosser Menge schwierig zu beschaffen, und wenn sie, wie zu vermuthen, in weniger glatter Weise mit Schwefelphosphor reagiren, so dürfte die Quantität thiophenartiger Körper, welche sie liefern, zu gering sein, um mit dem naturgemäss sehr beschränkten Ausgangsmaterial eine Untersuchung zu ermöglichen.

Durch Arbeiten über Lävulinsäure[1]), mit welchen ich seit längerer Zeit beschäftigt war, sah ich mich in die günstige Lage versetzt, einen Körper von der Structur der hier besprochenen Säuren in grosser Menge darstellen zu können, nämlich die α-Methylglutarsäure,



welche aus dem Cyanhydrin der Lävulinsäure leicht erhalten werden kann.

Diese Säure liefert bei der Destillation mit Schwefelphosphor — im Gegensatz zur Bernsteinsäure und in muthmaasslicher Analogie zur Glutarsäure — nur kleine Mengen eines Thiophens; aber da ich mehr als ein halbes Kilo Methylglutarsäure der Reaction unterwerfen konnte, so war es mir in diesem Falle möglich, ein Thiophen rein zu gewinnen und zu untersuchen. Es hat sich heraus gestellt, dass dasselbe die Verbindung:



darstellt, für welche ich den Namen β-Methylpenthiophen vorschlage.

Ein thiophenartiger Kern, welcher nicht 4, sondern 5 Kohlenstoffatome durch Schwefel ringförmig geschlossen enthält, ist sonach in der That existenzfähig und zeigt, wie ich gefunden, ganz den Charakter des Thiophens, wenn er auch ungleich schwieriger zu erhalten ist, als dieses.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2019.

Darstellung der α-Methylglutarsäure, $CH_3.CH(COOH).CH_2.CH_2.COOH$

Kurze Angaben über die Darstellung der α-Methyl-γ-oxyglutarsäure, $CH_3C(OH)(COOH)CH_2CH_2COOH$, die aber sofort in die entsprechende Lactonsäure, $CH_3C(COOH)(CH_2CH_2C(=O)O)$, übergeht, finden sich in Diesen Berichten (Krekeler und Tollens XVIII, 2019; Block und Tollens XIX, 706), jedoch fehlen bis jetzt die Einzelheiten derselben. Im Folgenden gebe ich daher kurz den Weg an, den ich zur Gewinnung derselben eingeschlagen habe.

Zu 100 g mit 10 g Wasser sehr fein zerriebenen, gewöhnlichen Cyankaliums wurden, während die Masse gut gekühlt war, 100 g Lävulinsäure langsam hinzutropfen gelassen. Nachdem die so erhaltene Mischung in einem lose verschlossenen Gefässe wenigstens 24 Stunden kühl gestanden hatte, wurden zu derselben etwas mehr als die zur Neutralisation des Cyankaliums nöthige Menge rauchender Salzsäure hinzutropfen gelassen, ohne dass die Masse sich dabei sehr erhitzt.

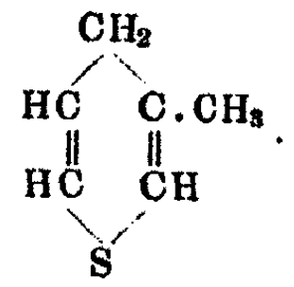
Das Gemenge überlässt man dann 3—4 Tage sich selbst. Nach dieser Zeit hat sich das gebildete Cyanlacton, $CH_3C(CN)(CH_2CH_2C(=O)O)$, als Oel oben auf der Mischung abgeschieden und kann durch 4—5maliges Extrahiren der ganzen Flüssigkeit mit Aether fast völlig isolirt werden. Zur Verseifung desselben erhitzt man es mit einem Ueberschuss an rauchender Salzsäure 1 Stunde auf dem Wasserbade. Die entstehende Säure, $CH_3C(COOH)(CH_2CH_2CO)O$, kann dann wieder mit Aether aufgenommen werden. Es zeigt sich, dass derselben immer noch erhebliche Mengen Lävulinsäure beigemengt sind. Will man diese entfernen, so kann man die Eigenschaft des Baryumsalzes der α-Methyl-γ-oxyglutarsäure benutzen, in heissem Wasser fast unlöslich zu sein, während lävulinsaures Baryum äusserst leicht löslich ist. Man neutralisirt daher die bei der Verseifung erhaltene Säure mit Aetzbaryt und dampft die Lösung ein; nach einiger Zeit scheidet sich dann das Salz $CH_3(COO.Ba)(HOC.CH_2)CH_2.COO$ als sandiges Pulver ab, dem das lävulinsaure Baryum durch mehrmaliges Ausziehen mit heissem Wasser leicht entzogen werden kann.

Aus dem Baryumsalz fällt man dann mit Schwefelsäure das Baryum aus und gewinnt durch Eindampfen aus der Lösung die freie Säure.

Da es mir nur daran lag, aus der Methyloxyglutarsäure reine Methylglutarsäure zu erhalten, und es sich zeigte, dass bei der Reduction der Oxysäure mit Jodwasserstoff etwa beigemengte Lävulinsäure völlig zerstört wird, so unterliess ich bei späteren Operationen die oben angegebene Trennung der beiden Säuren.

Um die Methyloxyglutarsäure in die Methylglutarsäure selbst überzuführen, wurde dieselbe mit dem doppelten Volumen destillirbarer Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor 6—7 Stunden gekocht. Hierbei ist es aber unbedingt nöthig, dass die Mischung so viel Jodwasserstoffsäure enthalte, dass die Flüssigkeit beim Kochen eine Temperatur von 127° erhalte, da sonst die Reduction nicht gut vor sich geht. Nach beendigter Reduction destillirt man die Jodwasserstoffsäure wieder ab, indem man die Flüssigkeit schliesslich bis auf 170° erhitzt. Der Rückstand besteht dann aus unreiner Methylglutarsäure und erstarrt beim Erkalten. Durch Absaugen, Abpressen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann aus demselben die Methylglutarsäure leicht rein erhalten werden und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 78°.

Darstellung des β-Methylpenthiophens,



Um die oben erhaltene Methylglutarsäure in das β-Methylpenthiophen überzuführen, wurde das Natriumsalz derselben dargestellt und bei 160° scharf getrocknet. Sodann wurden je 5 g desselben mit 10 g Phosphortrisulfid sehr fein verrieben und aus einer kleinen Retorte möglichst langsam destillirt. (Versuche im Oelbad zeigten, dass die Bildung des β-Methylpenthiophens bei 180—250° am besten vor sich geht.) Erhitzt man den Inhalt der Retorte so stark, dass die ganze Masse sofort schmilzt und schwarz wird, so wird überhaupt kein Oel gebildet. Bei mässigem Erwärmen mit einer sehr kleinen, leuchtenden, tief unter der Retorte stehenden Flamme dagegen, so dass die Destillation einer Portion ungefähr $^3/_4$ Stunden dauert, destillirt ein unangenehm riechendes Oel in geringer Menge, während zugleich grosse Mengen von Schwefelwasserstoff entweichen.

Im Ganzen wurden so 550 g methylglutarsaures Natrium mit Phosphortrisulfid destillirt und daraus etwa 20 g Rohöl erhalten. Zur Reinigung wurde dasselbe zunächst einige Stunden mit concentrirter Kalilauge gekocht und dann von derselben abdestillirt. Neben Wasser

erhält man dann im Destillat ein schon ziemlich hell gefärbtes, weit weniger riechendes Oel. Zur völligen Entfernung der übelriechenden Beimengungen schüttelt man dasselbe am besten mit einigen Cubikcentimetern ganz verdünnter Permanganatlösung. Nachdem das Oel sodann wieder von derselben abdestillirt und getrocknet war, wurde es über Natrium fractionirt. Der Siedepunkt des Rohproductes lag zwischen 125—150°, der grösste Theil aber ging zwischen 130—140° über. Nach zweimaligem Fractioniren lag der Siedepunkt des grössten Theiles bei 134—136°. Während die Mengen, die von 125—134° und 136—140° sieden, auch noch grosse Mengen der reinen Verbindung enthalten, sind die höher siedenden Theile nicht gut mehr zur Darstellung von Derivaten des Körpers zu verwerthen.

Das β-Methylpenthiophen, $C_5H_5S(CH_3)$, stellt nun ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel dar vom Siedepunkt 134°.

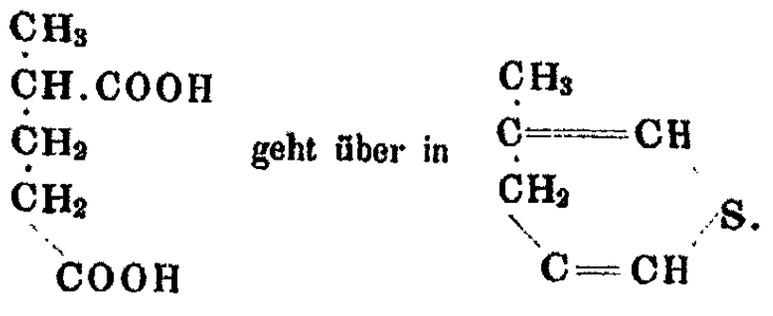
Es lässt sich unzersetzt über Natrium fractioniren und hat im ganz reinen Zustande etwa den Geruch des reinen Xylols. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist es leicht flüchtig. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 19° C. 0.9938, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Analysen:

I. 0.1022 g Substanz gaben 0.2149 g Baryumsulfat.
II. 0.1272 g » » 0.2668 g »
III. 0.0785 g » » 0.1851 g Kohlensäure und 0.0529 g Wasser.

	Ber. für C_6H_8S	Gefunden I.	II.	III.	
S	28.58	28.82	28.73	—	pCt.
C	64.28	—	—	64.31	»
H	7.14	—	—	7.48	»

Der erhaltene Körper ist also isomer mit den vier Dimethylthiophenen und den zwei Aethylthiophenen. Wenn aber Analogieschlüsse zwischen der Bildung des Thiophens, der Methylthiophene und des Aethylthiophens aus der Bernsteinsäure, Methylbernsteinsäure, Lävulinsäure und der Aethylbernsteinsäure und der Bildung dieses Körpers aus der α-Methylglutarsäure, erlaubt sind, so darf man demselben seiner Bildung nach die Constitution geben, welche bei seinen Derivaten noch des Näheren begründet werden soll.



Farbenreactionen.

Farbenreactionen giebt der Körper in ganz ähnlicher Weise wie das Thiophen, jedoch sind dieselben weit subtiler und gelingen zum Theil auch nur mit dem absolut reinen Körper.

Löst man eine Spur des Körpers in Eisessig, fügt eine Isatinlösung in Eisessig hinzu und dann unter guter Kühlung concentrirte Schwefelsäure, bis eben eine Farbstoffbildung auftritt, so erhält man nach wenigen Sekunden eine intensiv dunkelgrüne Färbung. In Wasser gegossen, scheidet sich ein flockiger, grüner Niederschlag ab, der sich in Aether mit smaragdgrüner Farbe löst. Lässt man die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure nur einige Stunden stehen, so wird sie schmutzig-violett, indem der Anfangs gebildete Farbstoff sich zersetzt.

Die Laubenheimer'sche Reaction, in gleicher Weise ausgeführt, liefert eine dunkel-violette Färbung in concentrirter Schwefelsäure. In Wasser ist der so entstehende Farbstoff unlöslich, in Aether mit violettrother Farbe löslich. Auch mit Phenylglyoxylsäure liefert das β-Methylpenthiophen einen violetten Farbstoff, der sich aber erst bei mässigem Erhitzen auf dem Wasserbade bildet.

β-Methylacetopenthiënon, $SC_5H_4{<}^{(CH_3)}_{(COCH_3)}$.

In ähnlicher Weise wie das Thiophen reagirt das β-Methylpenthiophen schon in der Kälte mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid unter Bildung des Methylketons. Analog dem Acetothiënon will ich dieses Methylacetopenthiënon nennen. Zur Darstellung desselben wurde 1 Theil β-Methylpenthiophen in 10 Theilen Petroläther gelöst, dazu die berechnete Menge Acetylchlorid gesetzt und Aluminiumchlorid hinzu gegeben, bis die Salzsäure-Entwicklung zu Ende war. Das gebildete Keton wurde durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Es bildet ein wasserhelles, schweres Oel von angenehm acetophenonartigem Geruch, das bei 233—235° (uncorr.) siedet. Das Keton wurde in sein Ketoxim verwandelt und zwar nach Peter's Vorschrift (Diese Berichte XVII, 2644).

Ketoxim, $SC_5H_4{<}^{C(NOH)CH_3}_{CH_3}$.

Dasselbe wurde Anfangs ölig erhalten und dadurch gereinigt, dass aus absolut ätherischer Lösung sein salzsaures Salz (das sehr schön krystallisirt) mittelst Chlorwasserstoffgas ausgefällt wurde. Das salzsaure Salz liefert dann nach seiner Zersetzung mit Sodalösung das reine Ketoxim. Dasselbe ist ein schön krystallisirter Körper, der in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist und aus letzterem in langen, baumförmig verzweigten Nadeln krystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren

aus 50procentigem heissen Alkohol bildet er schön weisse, mattglänzende Krystalle, die bei 68° schmelzen.

Analyse:

0.07 g Substanz gaben 0.0974 g Baryumsulfat.

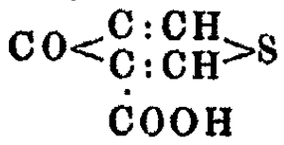
0.1781 g Substanz gaben 13.3 ccm Stickstoff bei 18° C. und 755 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
S	18.93	19.10 pCt.
N	8.29	8.41 »

Ebenso leicht wie mit Acetylchlorid reagirt das Methylpenthiophen auch mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid schon in der Kälte. Aber das dabei entstehende Keton war syrupös und wenig charakteristisch. Auch das Ketoxim desselben zeigte ebenso wenig einladende Eigenschaften, weshalb die nähere Untersuchung dieser Körper fallen gelassen wurde.

Oxydation des β-Methylpenthiophens.

Bei Einwirkung gelinder Oxydationsmittel auf das β-Methylpenthiophen war zunächst eine Säure folgender Constitution zu erwarten:



. Aber bei der Einwirkung nur 0.3 procentiger alkalischer Permanganatlösung verlief die Oxydation äusserst rapide schon in der Kälte. Nach 10 Minuten bereits war die ganze Lösung entfärbt und Braunstein abgeschieden. Aus der angesäuerten Lösung konnte keine schwefelhaltige organische Säure isolirt werden; wohl aber reichlich Essigsäure und Oxalsäure. Diese so rapid verlaufende Oxydation zeigt eine erhebliche Verschiedenheit im Verhalten der Pentiophengruppe gegenüber derjenigen des Thiophens; denn alle bis jetzt bekannten Homologen des Thiophens lassen sich mit Permanganatlösung nur langsam oxydiren (die Reaction dauert mehrere Tage) und liefern fast alle dabei Thiophencarbonsäuren. Das Thioxen Demuth's aber, welches bei der Oxydation ebenfalls keine Thiophensäure liefert, sondern gänzlich verbrannt wird, erfordert ebenfalls zu seiner Oxydation mehrere Tage, während das isomere Methylpenthiophen, wie schon gesagt, in wenigen Minuten total zerstört wird. Andererseits zeigt die reichliche Bildung der Essigsäure bei der Oxydation, dass der Körper eine Methylgruppe in sich enthält.

Einwirkung der Salpetersäure auf das β-Methylpenthiophen.

Concentrirte Salpetersäure wirkt äusserst heftig auf das β-Methylpenthiophen ein und zerstört es völlig. Führt man aber die Reaction aus, wie V. Meyer und Stadler für die Nitrirung des Thiophens angegeben, d. h. leitet man einen mit Methylpenthiophen gesättigten

Luftstrom durch rauchende Salpetersäure, so gelingt es leicht, einen Nitrokörper zu erhalten. Nach der Destillation mit Wasserdampf giebt die alkoholische Lösung desselben, auch wenn sie nur die kleinsten Mengen enthält, mit einem Tropfen Kalilauge eine prachtvolle, intensiv violett-rothe Färbung, ganz ähnlich der der Chamäleonlösung, die aber nach wenigen Secunden verschwindet und in eine schmutzig braune übergeht. Dies Verhalten ist bekanntlich eine für alle Thiophene im höchsten Maasse charakteristische Reaction. Der Nitrokörper wurde nicht isolirt, da eine Aussicht, denselben reinigen zu können — er bildet ein nicht flüchtiges Oel — nicht vorhanden war.

Erwähnt sei schliesslich, dass das Methylpenthiophen durch Bromwasser eben so leicht wie die Thiophene bromirt wird.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass der Ring $(C_5)S$ demjenigen des Thiophens in Farbereactionen und Gesammtverhalten durchaus ähnlich ist. Ein wesentlicher Unterschied besteht im Verhalten bei der Oxydation. Denn während die alkylirten Thiophene durch diese in Carbonsäuren übergeführt werden, findet beim Penthiophen fast momentan totale Zerstörung und Umwandlung in schwefelfreie Oxydationsproducte statt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

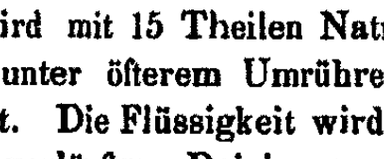
685. Fritz Ernst: Ueber die Wasserstoffaddition des Thiophenkerns.

(Eingegangen am 27. December.)

Die übliche Formel des Thiophens $\begin{matrix} CH:CH.CH:CH \\ |\!\!-\!\!-\!\!S\!\!-\!\!-\!\!| \end{matrix}$ ist bisher noch nicht durch Bestimmung der Zahl addirbarer Wasserstoffatome geprüft worden. Versuche in dieser Richtung erscheinen aber zur Beurtheilung der Structur des Thiophenkerns von Wichtigkeit, da bisher in der ganzen Gruppe dieses Körpers nur ein Additionsproduct, nämlich das von Willgerodt [1]) erhaltene C_4Cl_4S, Cl_4 dargestellt worden ist, das sich nicht vom Thiophen selbst, sondern von seinem Tetrachlorsubstitutionsproduct ableitet. Ich habe die Dicarbonsäure

[1]) Journ. für prakt. Chem. 33 (1886) 150.

zu reduciren unternommen. Diese selbst gewinnt man am bequemsten durch Acetyliren von α-Thiotolen und Oxydation des erhaltenen Ketons



Um das Keton zu gewinnen, arbeitete ich folgendermaassen: 55 g Thiotolen und 50 g Acetylchlorid in 10facher Verdünnung mit Ligroïn werden allmählich mit 70 g Aluminiumchlorid versetzt. Darauf wird auf dem Wasserbade erwärmt und dann das Ligroïn abgegossen. Dasselbe enthält jedoch noch unverändertes Thiotolen, dem nun noch 10 g Acetylchlorid und 30 g Aluminiumchlorid zugegeben werden. Die Masse wird in üblicher Weise mit Eis zersetzt und das Keton mit Wasserdampf destillirt. Die Ausbeute an nahezu reinem, bei 225—233° siedendem Acetylthiotolen betrug 82 pCt. der Theorie. Das Keton wurde in folgender Weise oxydirt. Auf 28 g Keton kamen 75 g Kaliumhydrat, 200 g Kaliumpermanganat und 5 L Wasser. Man operirt auf dem Wasserbade. Es bildet sich nebenbei Methylthiënylglyoxylsäure, welche weiter oxydirt werden kann. Da die Dicarbonsäure nicht flüchtig ist, kann die saure Lösung auf ein geringes Volumen eingedampft werden; es verflüchtigen sich hierbei allfällig gebildete Monocarbonsäuren. Die Säure wird schliesslich durch Aether extrahirt und wiederholt aus Wasser umkrystallisirt.

1 Theil Dicarbonsäure, mit 0.5 Theilen chlorfreiem Natronhydrat in wenig Wasser gelöst, wird mit 15 Theilen Natriumamalgam (4 pCt. Natrium) versetzt und unter öfterem Umrühren ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit wird alsdann vom Quecksilber getrennt und zur vorläufigen Reinigung mit Aether behandelt. Dann wird mit Salpetersäure genau neutralisirt und das Silbersalz ausgefällt. Dasselbe kann nun, nachdem es mit Wasser gewaschen ist, mit Schwefelwasserstoff zersetzt werden; das Filtrat wird eingedampft.

Es hinterbleibt eine Säure, welche in kaltem Wasser leicht löslich ist und durch wiederholtes Umkrystallisiren daraus rein erhalten wird. Die Krystalle wurden bei 130° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

0.1623 g Substanz mit Bleichromat verbrannt gaben 0.2408 g Kohlensäure entsprechend 40.46 pCt. Kohlenstoff; 0.0674 g Wasser entsprechend 4.61 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6S{<}^{COOH}_{COOH}$
H	4.61	4.54 pCt
C	40.46	40.91 »

Schwefelbestimmung nach Carius

I. 0.0581 g Substanz gaben 0.0770 g Baryumsulfat entsprechend 0.01058 g Schwefel.

II. 0.0923 g Substanz gaben 0.1203 g Baryumsulfat entsprechend 0.01652 g Schwefel.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_6S<^{COOH}_{COOH}$
	I	II	18.18 pCt.
S	18.22	17.90	—

Die Analysen stimmen also auf Tetrahydrothiophendicarbonsäure von der Formel



Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 162° C. (corrig.) Herr Prof. Dr. C. Klein hatte die ausserordentliche Güte, mir über die krystallographischen Verhältnisse des Körpers nachstehende Bemerkungen zuzustellen:

»Gelblich weisse, zuweilen etwas milchig getrübte Krystalle, tafelförmig entwickelt, mit undeutlichen, gerundeten Flächen am Rande. Auf der Tafelfläche tritt eine der optischen Axen eines optisch zweiaxigen Systems annähernd normal zu dieser Fläche aus; das System ist daher jedenfalls optisch zweiaxig und, nach der Lage der einen Axe gegen die (aber nicht deutlichen) Umgrenzungselemente zu schliessen, vielleicht monoklin.«

Die neue Säure besitzt alle Eigenschaften einer Hydrosäure. In Wasser ist sie leicht löslich, weniger in Aether. Aus ammoniakalischer Silberlösung scheidet sie in der Wärme Silber ab. Der Geschmack ist sehr stark sauer. Mit conc. Schwefelsäure zersetzt, liefert sie Kohlenoxyd. Nachdem ich dies qualitativ constatirt hatte, versuchte ich den Verlauf quantitativ zu verfolgen; denn da die Wasserstoffmenge durch die Elementaranalyse nicht in entscheidender Weise festgestellt werden kann, so erscheint die Bestimmung des gebildeten Kohlenoxyds von um so grösserer Bedeutung. In einem Reagensrohr wurde eine gewogene Menge der Hydrosäure mit conc. Schwefelsäure übergossen. Das Gefäss wird durch einen Stopfen mit doppelter Durchbohrung verschlossen. Die eine ist mit einem Kohlensäureentwickler in Verbindung, während die andere ein Gasableitungsrohr trägt, welches das austretende Gas über Kali aufzusammeln und zu messen erlaubt. Nachdem alle Luft durch Kohlensäure verdrängt ist, wird die Substanz erwärmt, worauf sofort Kohlenoxydentwicklung eintritt. Hat dieselbe aufgehört, so wird nochmals Kohlensäure durch den Apparat geleitet. Das erhaltene Kohlenoxyd wird in ein Eudiometer übergeführt und als solches bestimmt.

0.1801 g Substanz gaben bei 675 mm Barometerstand und 15° C. 24.3 ccm Kohlenoxyd.

	Gefunden	Berechnet
CO	15.93	15.91 pCt.

Der Berechnung ist die Gleichung:

$$H_4 . C_4 H_2 S{<}^{COOH}_{COOH} + H_2SO_4 = C_4H_3S . COOH + 3H_2O + SO_2 + CO$$

zu Grunde gelegt. Die gebildete Thiophensäure konnte nicht isolirt werden, da sie bekanntlich beim Erhitzen mit Schwefelsäure vollkommen verkohlt.

Das gebildete Kohlenoxydgas wurde auf seine Reinheit untersucht. Es verbrennt mit der charakteristischen blauen Flamme und wird von Kupferchlorürlösung vollständig absorbirt.

Durch diese Zersetzung tritt die Säure in Parallele mit der Hydrophtalsäure Gräbe's und Born's, sowie mit den Hydrobenzolcarbonsäuren Baeyer's, welche bekanntlich mit Schwefelsäure ebenfalls Kohlenoxyd geben.

Tetrahydrothiophendicarbonsäuremethylester.

Wird die Hydrophtalsäure Gräbe's in alkoholischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, so erleidet sie eine theilweise Zersetzung, indem der Ester der Benzoësäure entsteht.

Ich wiederholte den Versuch mit der Hydrothiophendicarbonsäure und erwartete, entweder den Ester einer einbasischen Säure oder den Methylester der Dicarbonsäure, welcher von Messinger beschrieben ist, zu erhalten. Es entstand jedoch ein Körper von ganz anderen Eigenschaften und anderem Aussehen. Der bekannte Ester krystallisirt sehr leicht aus Aether in glänzenden Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 150° C. besitzen, während der neue ein nicht destillirbares Oel bildet und offenbar der Ester der Hydrosäure selbst ist.

Die Analyse ergab:

0.2364 g Substanz gaben nach Carius 0.2694 g Baryumsulfat entsprechend 0.0307 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_6S{<}^{COOCH_3}_{COOCH_3}$
S	15.65	15.68 pCt.

Zur Bestätigung dieser verschieden verlaufenden Esterificirung von Hydrophtalsäure und Hydrothiophendicarbonsäure bereitete ich den Aether aus dem Silbersalz der Säure durch Kochen mit Jodmethyl in ätherischer Lösung. Das Resultat war dasselbe, indem sich die beiden Ester als identisch erwiesen. Der Ester bildet ein Oel, das nicht erstarrt. Bei sehr andauerndem Stehen über Schwefelsäure haben sich indessen Spuren von Krystallisation gezeigt. Destillirbar ist der Ester, wie schon erwähnt, nicht ohne Zersetzung.

Salze.

Eine concentrirte Lösung des Ammonsalzes giebt mit Metallsalzen folgende Fällungen: Quecksilberchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat, Wis-

muthnitrat: weiss, Uranylnitrat: canariengelb, Kupfersulfat: smaragdgrün, Eisenchlorid: orange.

Analysirt wurden das Baryum- und das Silbersalz.

Baryumsalz. Das Salz, dargestellt durch Kochen der freien Säure mit Baryumcarbonat, verlor, bei 130° C. getrocknet, nicht an Gewicht. Es krystallisirt in kleinen, glänzenden Schüppchen.

Analyse:

0.1064 g Substanz gaben 0.0794 g Bariumsulfat entsprechend 0.0466 g Schwefel.

Gefunden	Ber. für $C_4H_6S<^{COO}_{COO}>Ba$
Ba 43.87	44.05 pCt.

Silbersalz. Dasselbe bildet ein weisses Pulver, welches, nachdem es über Schwefelsäure getrocknet war, analysirt wurde.

Analyse:

0 2029 g Substanz gaben 0.1120 g Silber.

Gefunden	Ber. für $C_4H_6S<^{COOAg}_{COOAg}$
Ag 55.20	55.38 pCt.

Durch diese Untersuchung ist festgestellt, dass der Thiophenkern vier Wasserstoffatome aufnehmen kann.

. . . . . .

Neuerdings habe ich die α-Thiophenmonocarbonsäure zu reduciren unternommen und bin zu einer Säure gelangt, welche bei ca. 48° C. schmilzt und ammoniakalische Silberlösung reducirt. In Wasser ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in farblosen Nadeln. Ich beabsichtige, diese Hydrosäure näher zu untersuchen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

---

686. Fritz Ernst: Synthetische Versuche in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 27. December.)

Wie das Benzol sein Analogon im Thiophen, so haben auch die kohlenstoffreichen aromatischen Kohlenwasserstoffe ihre schwefelhaltigen Analoga gefunden. Dem Diphenyl entspricht das Dithiënyl von Nahnsen, dem Naphtalin des Thionaphten (dessen Hydroxylderivat Biedermann darstellte) und das Thiophten von

Biedermann und Jacobson. Versuche ein Anthracen der Thiophenreihe auf dem Wege der Synthese zu gewinnen, habe ich unternommen. Leider führten dieselben nicht zu dem gewünschten Ziel, und ich muss mich daher darauf beschränken, die Versuche kurz mitzutheilen und die Verbindungen, welche ich zu dem genannten Zwecke dargestellt habe, zu beschreiben.

Um zu dem angestrebten Ziele zu gelangen, habe ich eine Anzahl von Synthesen, welche in der Benzolreihe zur Bildung von Anthracen und Anthrachinon führen, in der Thiophenreihe zu wiederholen versucht.

In erster Linie richtete ich mein Augenmerk auf die Synthese des Anthracens aus Benzyltoluol. Dieser Kohlenwasserstoff, durch eine glühende Röhre geleitet, verwandelt sich bekanntlich in Anthracen. Ich habe nun das Thiophen mittelst Chlorbenzyl und Chloraluminium benzylirt und den so erhaltenen, schon von Peter beschriebenen Körper der Glühhitze ausgesetzt. Es trat aber vollständige Zerstörung ohne Bildung eines definirbaren Körpers ein.

Im weiteren ist bekannt, dass die 1.2-Benzoylbenzoësäure mit Phosphorsäureanhydrid in Anthrachinon übergeht. Ich versuchte daher Phtalsäure mit Thiophen zu einer Säure der Formel $C_6H_4<^{CO\,.\,C_4H_3S}_{COOH}$ zu verbinden, aber es gelang mir nicht, diese Säure zu erhalten, obwohl ich genau unter denselben Bedingungen arbeitete, welche in der Benzolreihe zur Benzoylbenzoësäure führen. Ich wandte mich daher anderen Wegen zu.

Wie man weiss, geben eine Anzahl aromatischer Ketone beim längeren Sieden Wasser ab und liefern Anthracen. Die Analoga dieser Ketone suchte ich in der Thiophenreihe zu gewinnen, und das gelang in der That. Allein die weitere Condensation nach dem in der aromatischen Reihe geltenden Gesetz trat nicht ein. Durch Einwirkung des Chlorids der Orthotoluylsäure auf Thiophen (in zehnfacher Verdünnung mit Ligroïn) und Chloraluminium erhielt ich leicht das Keton $C_6H_4<^{CH_3}_{CO\,.\,C_4H_3S}$, von welchem ich erwarten konnte, dass es beim Kochen in $C_6H_4<^{CH}_{CH}>C_4H_3S$ übergeben werde. Das Keton bildet ein farbloses Oel, welches nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig ist und dessen Analyse daher keine ganz vollständig genauen Zahlen geben konnte.

I. 0.2212 g Substanz gaben nach Carius 0.2629 g Baryumsulfat entsprechend 0.0361 g Schwefel.

II. 0.2496 g Substanz gaben 0.2964 g Baryumsulfat entsprechend 0.0406 g Schwefel.

	Gefunden.		Ber. für $C_6H_4<^{CH_3}_{CO}.C_4H_3S$
	I.	II.	
S	16.34	16.30	15.84 pCt.

Um die Natur desselben als Keton sicher zu stellen, führte ich es mitttelst Hydroxylamin in sein Acetoxim über, ein ebenfalls nicht flüchtiges Oel, dessen Analyse ergab:

0.3271 g Substanz gaben bei 742 mm Barometerstand und 17° C. 17.5 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_4<^{CH_3}_{C(NOH)C_4H_3S}$
N	6.14	6.45 pCt.

Beim Kochen giebt das Keton, wie ich es erwartete, Wasser ab, aber es liefert keinen anthracenartigen Körper, sondern verharzt vollvollkommen. Ich habe deshalb noch folgenden Versuch angestellt.

Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Theerthiotolen bei Gegenwart von Chloraluminium konnte ich ohne Schwierigkeit ein Keton von der Formel $C_6H_5CO.C_4H_2S.CH_3$ gewinnen. Auch von diesem Körper, falls er, wenigstens theilweise, der Orthoreihe (mit Bezug auf das Thiophen gesprochen) angehörte, war der Uebergang in ein Anthracen beim Kochen zu erwarten. Das Keton bildet einen Syrup, dessen Analyse ergab.

I. 0.1073 g Substanz gaben nach Carius 0.1233 g Baryumsulfat entsprechend 0.01693 g Schwefel.

II. 0.1091 g Substanz gaben 0.1251 g Baryumsulfat entsprechend 0.01718 g Schwefel.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5.CO.C_4H_2S.CH_3$
S	15.86	15.75	15.84 pCt.

Mit Hydroxylamin lieferte es ein Acetoxim von der Formel: $C_6H_5.C(NOH).C_4H_2S.CH_3$.

0.2980 g Substanz gaben bei 746 mm Barometerstand und 18° C. 16.5 ccm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_5C(NOH)C_4H_2S.CH_3$
N	6.27	6.45 pCt.

Auch dieses Keton giebt beim Kochen Wasser ab, aber es verharzt ebenfalls, ohne eine krystallisirende oder überhaupt definirbare Verbindung zu geben.

Im Anschluss an diese Versuche erlaube ich mir noch über die Gewinnung zweier nicht uninteressanter Säuren der Thiophenreihe zu berichten, welche mir gelungen ist.

Durch Reduction der Thiënylglyoxylsäure mit Natriumamalgam ich in der Kälte gewann die

Thiënylglycolsäure (Mandelsäure der Thiophenreihe).

Dieselbe ist in Wasser leicht löslich, ebenfalls in Aether und Alkohol, krystallisirt am besten aus Benzol und zwar in weissen Nadeln und schmilzt bei 115° C. Ihre Analyse ergab:

I. 0.0762 g Substanz gaben nach Carius 0.1133 g Baryumsulfat entsprechend 0.01556 g Schwefel.

II. 0.1050 g Substanz gaben 0.1582 g Baryumsulfat entsprechend 0.02172 g Schwefel.

	Gefunden		Ber. für $C_4H_3S.CH(OH)COOH$
S	20.43	20.67	20.25 pCt.

Durch Oxydation (Kochen mit Braunstein) entsteht Thiophenaldehyd, jedoch in sehr geringer Menge. Bei der Destillation tritt Zersetzung ein.

Das Baryumsalz und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich und wurden, nachdem sie bei 130° getrocknet waren, analysirt:

0.0609 g Substanz gaben 0.0312 g Baryumsulfat entsprechend 0.0183 g Baryum.

	Gefunden	Ber. für $\begin{matrix}C_4H_3S.CH(OH)COO\\C_4H_3S.CH(OH)COO\end{matrix}>Ba$
Ba	30.11	30.37 pCt.

I. 0.1269 g Substanz gaben 0.0496 g Calciumsulfat entsprechend 0.01458 g Calcium.

II. 0.1507 g Substanz gaben 0.0574 g Calciumsulfat entsprechend 0.01689 g Calcium.

	Gefunden		Ber. für $\begin{matrix}C_4H_3S.CH(OH)COO\\C_4H_3S.CH(OH)COO\end{matrix}>Ca$
	I.	II.	
Ca	11.48	11.21	11.28 pCt.

Das Silbersalz ist ein weisser Niederschlag, dessen Analyse ergab:

Silberbestimmung.

0.1487 g Substanz gaben 0.0604 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.CH(OH)COOAg$
Ag	40.62	40.75 pCt.

Durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor geht die Säure in

Thiënylessigsäure,

$C_4H_3S.CH_2COOH$, über. Die Einwirkung beginnt schon in der Kälte, muss jedoch durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade gefördert werden. Die letzten Spuren von freiem Jod werden durch schweflige Säure entfernt und die Säure durch Lösen in Natriumcarbonat und Wiederausfällen mit Salzsäure, endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. Sie bildet farblose, in heissem Wasser, Alkohol und Aether lösliche, bei 76° C. schmelzende Krystalle, deren Analyse ergab:

0.1337 g Substanz gaben nach Carius 0.2273 g Baryumsulfat entsprechend 0.02992 g Schwefel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.CH_2COOH$
S	22.39	22.53 pCt.

Von den Salzen der Thiënylessigsäure wurden das Baryum- und das Silbersalz analysirt.

Das Baryumsalz ist in Wasser löslich und bildet weisse Krystalle, die zur Analyse bei 130° getrocknet wurden:

0.2642 g Substanz gaben 0.1458 g Baryumsulfat entsprechend 0.08574 g Baryum.

	Gefunden	Ber. für $\begin{matrix}C_4H_3S.CH_2COO\\C_4H_3S.CH_2COO\end{matrix}>Ba$
Ba	32.45	32.69 pCt.

Das Silbersalz, ein weisser Niederschlag, ergab bei der Analyse:

0.1068 g Substanz gaben 0.0351 g Chlorsilber und 0.0197 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_3S.CH_2COOAg$
Ag	43.18	43.37 pCt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

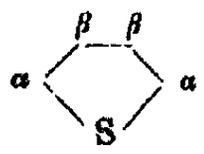
687. A. Damsky: Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Thiophensäuren.

(Eingegangen am 27. December.)

Am Schlusse seiner Abhandlung über die sogenannte α-Thiophensäure [1]) (jetzt α-Thiophensäure [1]) zu nennen) und ihre Beziehungen zu den beiden normalen Carbonsäuren des Thiophens (Ann. Chem. Pharm., Bd. 236, S. 222) spricht V. Meyer sich über einen noch der Aufklärung bedürfenden Punkt folgendermassen aus:

»Unverständlich ist ferner die völlige Uebereinstimmung aller Derivate der Säuren; denn die reinen α- und β-Thiophensäuren (nach jetziger Bezeichnung) selbst sind ja in ihren Eigenschaften so verschieden, dass die Gleichheit aller

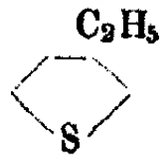
[1]) In Bezug auf die Nomenclatur der Thiophenderivate gebrauche ich die Bezeichnungen α und β im Sinne des Schema's



sowie das Präfix α gemäss dem Vorschlage von V. Meyer, Diese Berichte XIX, 2891.

Eigenschaften, welche die Derivate der beiden Säuren zeigen, eine höchst auffallende Thatsache bleibt. Um dieselbe zu erklären, wäre es sehr wünschenswerth, die Abkömmlinge der β-Säure (Schmelzpunkt 136°), welche bis jetzt noch gar nicht bekannt sind, zu studiren, und zu diesem Zweck sind Versuche bereits in Angriff genommen. Sollte es sich zeigen, dass Amid, Amidoxim, Phenylharnstoffderivat u. s. w. der reinen β-Säure sehr ähnliche Eigenschaften haben, wie die entsprechenden Derivate der reinen α-Säure, so würde das die beobachteten Eigenthümlichkeiten in einem gewissen Grad verständlich machen«.

Die hier angedeuteten Versuche wurden mir von Herrn Prof. V. Meyer übertragen. Meine erste Aufgabe richtete sich auf die Gewinnung einer besseren Methode zur Darstellung der β-Thiophensäure, denn die bisher einzig bekannte Bildungsweise (Oxydation des β-Thiotolens) liefert nur äusserst geringe Mengen der Säure. Da nun die isomere α-Säure (126.5° Schmelzpunkt) ebenfalls aus α-Thiotolen nicht allzu reichlich entsteht, während sie aus substituirten Thiophenen, deren Seitenketten 2 Atome Kohlenstoff enthalten ($C_4H_3S.C_2H_3O$, $C_4H_3S.C_2H_5$) viel leichter zu erhalten ist, so versuchte ich zunächst das bisher noch unbekannte β-Aethylthiophen



zu erhalten.

Zu diesem Zwecke bereitete ich mir eine grössere Menge Aethylbernsteinsäure $COOH.CH(C_2H_5).CH_2.COOH$ und unterwarf diese gemäss dem Verfahren von Volhard und Erdmann der Destillation mit Phosphortrisulfid.

Die Darstellung der Aethylbernsteinsäure geschah durch successive Einwirkung je eines Moleküls Chloressigester und Bromäthyl auf den Malonsäureäthylester, zunächst entsprechend folgenden Gleichungen:

$$\dot{C}HNa + Cl.CH_2.COOC_2H_5 = \dot{C}<\begin{matrix}H\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$$

$$\dot{C}<\begin{matrix}Na\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix} + Br.C_2H_5 = \dot{C}<\begin{matrix}C_2H_5\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$$

Der nach Bischoff[1]) erhaltene rohe mit Chlorcalcium getrocknete Aethenyltricarbonsäureester wurde mit der entsprechenden Menge Natriumalkoholat zusammengebracht und die äquivalente Menge Bromäthyl hinzugefügt. Das Gemisch erwärmte sich und gerieth unter Abscheidung von Bromnatrium ins Sieden. Zur Vollendung der Reaction

[1]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 214, 1882.

wurde es noch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis es neutrale Reaction zeigte. Dann wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei sich der neue Ester als Oel abschied.

Dieser Ester wurde zur Verseifung mit überschüssigem, starkem alkoholischem Kali zusammengebracht, wobei eine sehr heftige Einwirkung eintrat.

Der Alkohol wurde verjagt und die Flüssigkeit nach dem genauen Neutralisiren mit Salpetersäure durch Bleiacetat gefällt. Es schied sich dabei das Bleisalz der Tricarbonsäure als weisser, amorpher Niederschlag ab.

Durch oftmaliges Decantiren wurde das Bleisalz gereinigt, dann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der syrupöse Verdampfungsrückstand der vom Schwefelblei filtrirten Lösung erstarrte beim Erkalten zu einer Krystallmasse, die die Butenyltricarbonsäure darstellte. Ohne diese Säure einer weiteren Untersuchung zu unterwerfen, habe ich sie im Oelbade erhitzt, wobei sich schon bei 120° eine reichliche Kohlensäureentwicklung zeigte, die erst bei 170° aufhörte, als sich schon stechende Dämpfe zu entwickeln begannen. Nach dem Erkalten hat sich die dabei entstandene Aethylbernsteinsäure in Krystallen ausgeschieden.

Diese neue Bildungsweise scheint mir die bequemste Methode zur Darstellung der Säure zu sein.

Zur Darstellung des β-Aethylthiophens verfahre ich in der bekannten Weise (Volhard & Erdmann, Berichte XVIII, 454) und erhielt ein dem α-Aethylthiophen gleichendes Oel, dessen Analyse ergab:

0.1928 g β-Aethylthiophen gaben 0.4038 g Baryumsulfat

Ber. für $C_4H_3S.C_2H_5$	Gefunden
S 28.5	28.77 pCt.

Das β-Aethylthiophen zeigt die Laubenheimer'sche Reaction in etwas abweichender Weise, die Nuance der ätherischen Lösung ist blaugrün.

Die Oxydation des β-Aethylthiophens wurde in üblicher Weise mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Es resultirten Krystalle, die bei 136° schmolzen und sich in jeder Hinsicht identisch mit der β-Thiophensäure erwiesen.

Die erzielte Ausbeute zeigte indessen, dass dieser Weg zur Gewinnung der β-Thiophensäure vor der Oxydation des β-Thiotolens keine Vorzüge hat. Einen Theil der zu den folgenden Versuchen verwendeten Säure stellte ich mir daher aus β-Thiotolen dar und benutzte dazu das folgende, etwas modificirte Verfahren.

Ich oxydirte β-Thiotolen in Portionen von je 1 g, indem ich auf jede derselben eine Lösung von 6.7 g Aetznatron und 3.3 g Kaliumpermanganat in 333 g Wasser anwandte. Nach einiger Zeit färbte

sich die Lösung grün, und nach 4 bis 5 Stunden waren die Oeltropfen beinahe ganz, nach einem Tage vollständig verschwunden.

Die Säure wurde dann in üblicher Weise isolirt. Die Ausbeute war auch bei dieser Art des Arbeitens — wie bisher immer bei der Gewinnung gerade der β-Säure — gering, aber doch besser, als beim Arbeiten mit grösseren Mengen. Ich gewann 8 pCt. der theoretischen Menge.

Nachdem ich somit in den Besitz einer etwas grösseren Menge β-Säure gelangt war, habe ich das Amid und Phenylharnstoffderivat der Säure dargestellt, um sie mit den entsprechenden von V. Meyer untersuchten Derivaten der α- und α-Säure vergleichen zu können.

Ich habe ferner die Löslichkeit der β-Säure bestimmt, da diese Constante bei den Untersuchungen der α- und α-Säuren eine so wesentliche Rolle gespielt hat. Um endlich die räthselhafte Thatsache, die absolut gleiche Löslichkeit der Salze der α- und α-Säuren weiter zu beleuchten, habe ich es für nöthig gefunden, auch einige Salze der β-Säure auf ihre Löslichkeit zu untersuchen.

Darstellung des β-Thiophensäureamids.

0.63 g β-Säure wurden mit 1.5 g Phosphorpentachlorid im Fractionirkölbchen erwärmt, das Phorphoroxychlorid abdestillirt und das rückständige Oel auf fein zertheiltes, festes kohlensaures Ammoniak gegossen und verrieben. Nach Zusatz von Wasser fiel das Amid in reichlicher Menge aus. In Aether löst sich das Amid sehr schwer auf. Nur nach andauerndem Kochen am Rückflusskühler mit einer verhältnissmässig sehr grossen Menge Aether konnte es in Lösung gebracht werden. Nach dem Abkühlen krystallisirt es in feinen, farblosen Nadeln. Nach dreimaligem Umkrystallisiren schmolz das Amid constant bei $177^1/_2$ bis 178°.

Darstellung des Phenylharnstoffderivats.

0.21 g β-Thiophensäureamid wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylcyanat gelinde erwärmt. Nach dem Abkühlen erstarrte die ganze Masse zu Krystallen.

Die Krystallmasse wurde andauernd mit Aether gewaschen, um sie vom überschüssigen Phenylcyanat zu befreien, auf Fliesspapier getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle des Harnstoffderivats erscheinen in concentrisch gruppirten Nadeln. Es ist in Alkohol schwer löslich und schmilzt constant bei 206°.

Löslichkeit der β-Thiophensäure in Wasser.

1. 9.4 ccm bei 18° gesättigter Lösung der Säure erforderten bei der Titration 3.26 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Kalilösung oder 10 ccm der Säure erfordern 3.46 ccm von derselben Kalilösung.

2. 5 ccm bei 15° gesättigter Lösung der Säure erforderten 1.73 ccm von der $^1/_{10}$ normalen Kalilauge oder 10 ccm der Säure entsprechen 3.46 ccm von der Kalilauge.

Löslichkeit des Baryumsalzes der β-Thiophensäure.

0.319 g bei 17° gesättigter Lösung des Salzes gaben 0.033 g bei 140° getrockneten Rückstandes. 100 g Wasser lösen also 11.54 g Baryumsalz auf, oder Löslichkeit = 11.54.

Löslichkeit des Caliumsalzes der β-Thiophensäure.

0.5208 g bei 14.5°-gesättigter Lösung des Salzes gaben 0.0382 g bei 40° getrockneten Rückstandes. 100 g Wasser lösen also 7.92 g Calciumsalz auf. Die Löslichkeit ist gleich 7.92.

Durch diese Versuche sind nun in der That die noch unaufgeklärten Punkte — aber nur zum Theil — verständlich gemacht. Völlig klar ist es jetzt, weshalb die Phenylharnstoffderivate der α- und α-Säure denselben Schmelzpunkt haben, obwohl das eine ein reines α-Derivat, das andere ein Gemisch von α- und β-Derivat ist. Denn das reine α- und β-Derivat haben, wie nun gezeigt, zufällig genau denselben Schmelzpunkt.

Auch das absolute Zusammenfallen der Schmelzpunkte beim α- und α-Amid erscheint, wenn auch nicht so vollkommen verständlich wie bei den Phenylharnstoffderivaten, so doch weniger auffallend als früher, da α- und β-Amid zwar nicht identische, aber sehr nahe liegende Schmelzpunkte haben (α: 174°; β: 177.5—178°).

Ebenso räthselhaft als früher und bisher völlig unverständlich aber bleibt bis jetzt die Thatsache, dass die reinen Salze der α-Säure und Gemische von α- und β-Salzen absolut gleiche Löslichkeit zeigen, während doch nun erwiesen ist, dass die reinen α- und die reinen β-Salze ganz verschiedene Löslichkeit haben.

	β	α	α und β gemischt
Löslichkeit des Calciumsalzes . .	7.92	18.49	18.66
» » Baryumsalzes . .	11.54	22.19	22.45

Dass die freien Säuren und ihre Derivate, wenn gemischt, sich, trotz so sehr verschiedener Löslickeit, auf keine Weise wieder trennen lassen, wird man nach wie vor auf die besondere Neigung der Thiophenverbindungen, zu Krystallverbindungen zusammenzutreten, zurückführen müssen.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

688. Franz Walder: Zur Kenntniss der Benzylderivate des Hydroxylamins. II.

(Eingegangen am 27. December.)

In meiner ersten Abhandlung über den in der Ueberschrif genannten Gegenstand habe ich mitgetheilt, dass durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dibenzylhydroxylamin eine Base entstehe, welche nach der Analyse entweder die Formel $N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\\H\end{cases}$ oder $N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH.C_6H_5\end{cases}$ haben könnte, welche also entweder Dibenzylamin oder Benzylbenzenylamin sein musste.

Die eingehende Untersuchung dieser Base hat mir nun ihre Identität mit Dibenzylamin ergeben, welche Substanz dadurch zu einem leicht zugänglichen Körper geworden ist.

Zur genaueren Charakterisirung mag noch die Analyse des bereits beschriebenen Platindoppelsalzes folgen, das aus Alkohol in prächtig goldgelben Nadeln erhalten wurde.

0.0754 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0184 g Platin, entsprechend der Formel $\left(N\begin{cases}C_6H_5.CH_2\\C_6H_5.CH_2.HCl\\H\end{cases}\right)_2.PtCl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	24.56	24.44 pCt.

Das salpetersaure Salz erhielt ich durch Zusatz von Salpetersäure zu einer möglichst concentrirten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes in dünnen, glänzenden Nadeln und Spiessen. Sehr schwer löslich in Wasser. Schmelzpunkt 186° C.

0.1013 g Substanz gab bei 18.5° C. und 751 mm Barom. 9.7 ccm feuchten Stickstoff.

	Ber. für $N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5.HNO_3\\H\end{cases}$	Gefunden
N	10.77	10.89 pCt.

Beim Erhitzen mit Benzylchlorid auf dem Wasserbade verwandelte sich die Base in Tribenzylamin, das sich beim allmäligen Erkalten des Reactionsproductes als salzsaures Salz krystallinisch ausschied. Natronlauge fällt dann aus der wässerigen Lösung die freie Base anfänglich als weissen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt, das Tribenzylamin in grossen, weissen, dünnen Blättern vom genauen Schmelzpunkt 91° lieferte; dessen salpetersaures Salz schmolz bei 125° C.

Behandelt man das salzsaure Salz des Dibenzylamins mit der berechneten Menge salpetrigsauren Natrons, so erhält man ein rasch erstarrendes Nitrosamin, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in spröden, rundlichen, weissen Krystallen leicht rein erhalten wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmilzt bei 61° C. und zeigt mit Phenol und Schwefelsäure sehr schön die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Die Analyse ergab:

0.1112 g Substanz gab bei 24° C. und 746 mm Barom. 12.5 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $(C_6H_5.CH_2)_2N.NO$	Gefunden
N 12.40	12.37 pCt.

Um primäre und secundäre Basen in einfacher Weise zu charakterisiren, bedient man sich nach v. Romburgh bekanntlich mit Vortheil des Pikrylchlorids, welches mit diesen Basen die charakteristischen und durch Schmelzpunktsbestimmungen leicht identificirbaren Pikramide giebt. Behandelt man eine kalt gesättigte, alkoholische Lösung des Pikrylchlorids mit der alkoholischen Lösung von Dibenzylamin in dieser Weise, so entsteht nach kurzer Zeit, besonders leicht beim Schütteln, ein Körper, welcher in orangegelben Blättchen krystallisirt, bei 171° C. schmilzt und in jeder Beziehung identisch ist mit einem Präparat, das ich aus einem mir von Hrn. Dr. Leuckart freundlich zur Verfügung gestellten reinen Dibenzylamin gewann.

Nach ihrer Bildung wäre für die Base a priori die Formel eines Benzylbenzenylamins wahrscheinlicher gewesen, welches sich folgendermaassen erklärt hätte:

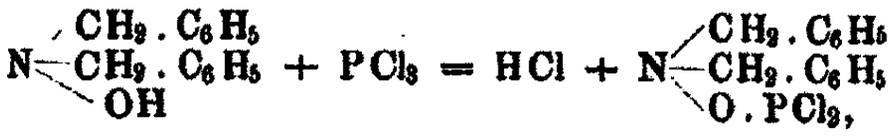
$$3N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\\OH\end{cases} + PCl_3 = PO_3H_3 + 3N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\\Cl\end{cases}$$

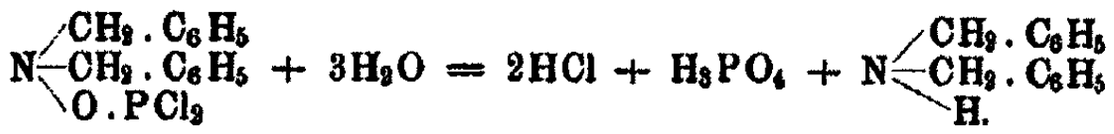
$$\text{und } N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\\Cl\end{cases} = HCl + N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH.C_6H_5.\end{cases}$$

Da die Base aber thatsächlich um zwei Atome Wasserstoff reicher ist, so erwächst die Aufgabe, ihre Entstehung zu erklären. Am nächsten lag die Vermuthung, der Verlauf könnte folgender sein:

$$N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\\OH\end{cases} + PCl_3 = POCl_3 + N\begin{cases}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5.\\H\end{cases}$$

Allein bei der experimentellen Prüfung dieser Annahme zeigte sich, dass bei der Reaction keine Spur von Phosphoroxychlorid gebildet wird; es war daher eine andere Interpretation geboten. Vielleicht verläuft die Reaction in zwei, durch die folgenden Formeln ausdrückbaren Phasen:





Diese Auslegung des Vorgangs scheint in der That die richtige zu sein. Behandelt man Dibenzylhydroxylamin mit dreifach Chlorphosphor in der Art, wie ich früher beschrieben, fügt aber nun kein Wasser hinzu, sondern extrahirt die Masse mit wasserfreiem Aether, so resultirt zunächst kein Dibenzylamin, sondern ein phosphor- und chlorhaltiges, hellgelbes, zähes Oel, welches mit Wasser glatt in Phosphorsäure, Salzsäure und Dibenzylamin zerfällt. Ob dasselbe gerade die obige Zusammensetzung hat, konnte leider durch die Analyse nicht festgestellt werden, da das Oel ziemlich unbeständig ist und sich bei der Destillation total zersetzt. In die Flamme gebracht, verbrennt das Oel mit stark russender, fahler Flamme.

In meiner ersten Abhandlung habe ich unter Anderem eine aus dem Dibenzylhydroxylamin entstehende Base beschrieben, welche ich nach ihrem Gesammtverhalten für eine Ammoniumbase erklärte und der ich — allerdings nur auf eine Jodbestimmung im jodwasserstoffsauren Salze hin — die Formel  zuschrieb.

Diese Auffassung hat sich indessen als unhaltbar erwiesen, denn eine Stickstoffbestimmung in dem Jodid ergab einen Gehalt von 5.5 pCt. Stickstoff, während für die oben angenommene Formel $N(C_6H_5 . CH_2)_3 . O . C_6H_5CH_2J$ sich nur 2.68 pCt. Stickstoff berechnen. Es war daher eine vollständige Analyse des Jodids erforderlich, und diese ergab denn, dass eine Substanz von ganz anderer Zusammensetzung vorlag, deren Jodgehalt allerdings mit dem für obige Formel berechneten fast völlig übereinstimmt. Die Formel für die neue Substanz ist $N_2(C_7H_7)_4O . HJ$, wie folgende Analysen beweisen:

Das Jodid war wiederholt aus Wasser umkrystallisirt; Schmelzpunkt 148° C.

0.2176 g Substanz gab bei der Elementaranalyse 0.5001 g Kohlensäure und 0.1099 g Wasser.

0.2188 g angewandte Substanz gab bei 29° C. und 754.5 mm Barom. 11.2 ccm feuchten Stickstoff.

0.1375 g angewandte Substanz gaben 0.0610 g Jodsilber.

Diese Zahlen führen zu der Formel $N_2(C_7H_7)_4O, HJ$:

	Berechnet	Gefunden
C	62.68	62.63 pCt.
H	5.41	5.60 »
N	5.23	5.52 »
J	23.70	23.91 »

Um aus dem Jodid die Base frei zu machen, bedient man sich am besten des feuchten Silberoxyds; zwar zersetzen fixe Alkalien das jodwasserstoffsaure Salz ebenfalls, aber es ist nicht leicht, beim Arbeiten in dieser Weise die Anwesenheit einer freien Base zu erklären und dieselbe vom Alkali zu befreien; denn da die neue Base in Wasser löslich, ja im höchsten Grade zerfliesslich ist, in Aether aber sich nur schwierig löst, so ist es fast unmöglich, sie aus der wässerigen, kalihaltigen Lösung etwa mit Aether auszuziehen, obwohl sie in diesen immerhin in kleinerer Menge übergeht. Leicht aber gewinnt man die Base, wenn man sie durch Zerreiben des Jodids mit feuchtem Silberoxyd abscheidet, abfiltrirt und das Filtrat eindampft. Es hinterbleibt ein stark alkalisch reagirender Syrup, der über Schwefelsäure zu Krystallen erstarrt, die an der Luft aber sogleich wieder zerfliessen. Die Base destillirt bei sehr hoher Temperatur in farblosen Tropfen, doch nur unter Zersetzung.

Das aus dieser Base mit Salzsäure und Platinchlorid dargestellte Platindoppelsalz bildet, aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, feine, gelbe Nädelchen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und nur schwierig in warmem Wasser löslich, unlöslich in Aether; schmilzt bei 153° C.

0.1212 g Substanz (107° getrocknet) hinterliess nach dem Glühen 0.0289 g Platin.

	Berechnet für $N_2(C_6H_5.CH_2)_4.2HCl.PtCl_4$	Gefunden
Pt	24.01	23.84 pCt.

Schwefelsaures Salz, $ON_2(C_7H_7)_4.H_2SO_4$. Dieses lässt sich erhalten, wenn man die concentrirte wässerige Lösung der Base mit Schwefelsäure versetzt und einen etwaigen Ueberschuss an Säure mit der wässerigen Base möglichst wieder neutralisirt. Beim Verdunsten scheiden sich wasserhelle Säulen aus, die mit wenig Wasser gewaschen und auf Fliesspapier getrocknet, einen ziemlich bestimmten Schmelzpunkt: 152° C. zeigten. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab folgende Resultate:

0.1317 g Substanz gaben 0.0620 g Baryumsulfat.

	Berechnet auf obige Formel	Gefunden
H_2SO_4	19.38	19.73 pCt.

Das Salz ist unlöslich in Alkohol und Aether, dagegen leicht löslich in säurehaltigem Wasser.

Das salpetersaure Salz, aus der freien Base mit Salpetersäure erhalten, ist in Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in prachtvollen, weissen, federförmigen, flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 159° C. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.1352 g Substanz gab bei 19.5° C und 757 mm Barom. 12.3 ccm feuchten Stickstoff, entsprechend der Formel:

$$N_2(CH_2 . C_6H_5)_4 . 0.2HNO_3.$$

	Berechnet	Gefunden
N	10.48	10.39 pCt.

Da auch gemäss der Analyse dieses letzteren Salzes sich auffallenderweise die Base als zweisäurig erweist, während das Jodid, das zu ihrer Auffindung führte, nur ein Jodatom enthält, so war es geboten, eine vollständige Analyse des so gut krystallisirenden salpetersauren Salzes vorzunehmen.

0.1260 g Substanz gab bei der Elementaranalyse 0.2882 g Kohlensäure und 0.0690 g Wasser.

0.1352 g Substanz gab bei 19.5° C und 757 mm Barom. 12.3 ccm feuchten Stickstoff.

Die Formel ist demnach $N_2(C_7H_7)_4O . 2HNO_3$

	Berechnet	Gefunden
C	62.92	62.46 pCt.
H	5.62	6.03 »
N	10.48	10.39 »

Das salzsaure Salz wird durch Neutralisiren der freien Base mit Salzsäure gewonnen. Einmal auskrystallisirt erweist es sich beim nachherigen Wiederauflösen ebenfalls nicht leicht löslich, wenn auch leichter als das Nitrat, und krystallisirt in dicken Säulen mit Perlmutterglanz. In Aether ist es unlöslich.

0.1459 g Substanz bei 118° C. bis zur Gewichtsconstanz (die erst nach tagelangem Erhitzen eintritt) getrocknet, gaben 0.0862 g Chlorsilber.

Ber. f. $N_2(C_6H_5 . CH_2)_4O . 2HCl$		Gefunden
Cl	14.75	14.60 pCt.

Noch bleibt zu constatiren, dass die Base, die sich gegen Salzsäure, Salpetersäure etc. stets als zweisäurig, gegen Jodwasserstoff aber einsäurig erwies, mit letzterer Säure noch ein zweites Salz bildet, welches — entsprechend dem Chlorhydrat — 2 Moleküle Jodwasserstoff enthält. Das einsäurige Jodid wurde in trockenem Aether suspendirt und Jodwasserstoffgas hinzugeleitet. Alsbald veränderte sich das Salz und man erhält das zweifach jodwasserstoffsaure Salz, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse oder hellgelbe, kugelige Krystallaggregate vom Schmelzpunkt 27° darstellt.

0.1112 g Substanz (über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.0783 g Jodsilber, entsprechend der Formel: $N_2(C_6H_5 . CH_2)_4O . 2HJ$.

	Berechnet	Gefunden
J	38.2	38.04 pCt.

Dasselbe Salz konnte auch aus der freien Base mittelst überschüssiger, wässeriger Jodwasserstoffsäure erhalten werden.

Durch diese Untersuchung ist, soweit es auf analytischem Wege möglich, für die neue Base die Formel $N_2(C_7H_7)_4O$ festgestellt. Ich gebe dieselbe als den Ausdruck der analytischen Daten, ohne zu verschweigen, dass ich selbst lange Zeit nicht an diese Formel zu glauben vermochte, welche in Rücksicht auf die Entstehung der Base aus Dibenzylhydroxylamin, Natrium und Jodmethyl allerdings eine höchst unerwartete zu nennen ist. Ich füge noch hinzu, dass ich bei Ersatz des Jodmethyls durch Jodäthyl eine Base von total anderen Eigenschaften erhielt, die aber auch nicht das erwartete Aethyldibenzylhydroxylamin ist, und mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Will man für die Base $N_2(C_7H_7)_4O$, die ich im Vorstehenden ausführlich geschildert habe, eine Structurformel aufstellen, so wird, in Rücksicht auf ihre Bildung aus Dibenzylhydroxylamin, die folgende Annahme am wahrscheinlichsten erscheinen:

$$2N\begin{cases}C_7H_7\\C_7H_7\\OH\end{cases} = O\begin{cases}N<\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\\N<\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\end{cases} + H_2O$$

Nach dieser Formel erscheint die Base als der Aether (das Anhydrid) des Dibenzylhydroxylamins. Ich bemerke noch, dass ich die Base weder durch Erhitzen mit Wasser in Dibenzylhydroxylamin, noch mit Essigsäureanhydrid in Acetyldibenzylhydroxylamin habe verwandeln können.

Mag nun die obige Auffassung der Structur der Base richtig sein oder nicht, jedenfalls liegt hier eine Substanz vor, welche bisher in Bezug auf Bildungsweise und Eigenschaften aller Analogien entbehrt, und welche daher einem eingehenden weiteren Studium unterworfen werden soll.

Als Nebenproduct bei der Darstellung des Jodids $N_2(C_7H_7)_4O.HJ$ erhält man ein schwarzes Harz, welches, nachdem man das Jodid mit heissem Wasser entfernt hat, zu einem Krystallkuchen erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt derselbe in weichen, schwarzen Zacken, welche ein Perjodid darstellen. Ich habe dasselbe nicht näher untersucht, sondern führte nur eine Jodbestimmung desselben aus, welche am besten auf die Formel eines Perjodids des Jodmethyladditionsproductes der beschriebenen Base stimmt.

0.2592 g gaben (nach Carius) 0.2258 g Jodsilber.

Ber. f. $N_2(C_7H_7)_4O.CH_3J.J_2$	Gefunden
J 47.36	47.11 pCt.

Zur weiteren Charakterisirung des Dibenzylhydroxylamins habe ich noch seinen

Salpetrigester, $N(C_7H_7)_2.O.NO$

dargestellt. Derselbe scheidet sich beim langsamen Zufügen wässeriger Kaliumnitritlösung zu einer sehr gut gekühlten Lösung von salzsaurem Dibenzylhydroxylamin in weissen Flocken ab, die durch Waschen mit wenig Alkohol, Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten werden. Flache, weisse Nadeln, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol und Aether. Schmelzpunkt 82—84° C.

0.1387 g gaben 14.3 cc feuchten Stickstoff bei 18° C und 721 mm Barom.

	Berechnet	Gefunden
N	11.55	11.30 pCt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$N(C_7H_7)_2OH + HNO_2 = H_2O + N(C_7H_7)_2.O.NO.$$

Ganz anders aber verläuft sie, wenn man die Kühlung unterlässt und rasch, ohne besondere Vorsicht arbeitet. Alsdann erhält man nur das von mir beschriebene Nitrosamin des Dibenzylamins, offenbar durch gleichzeitige, reducirende und nitrosirende Wirkung der salpetrigen Säure, nach der Gleichung:

$$N(C_7H_7)_2.OH + 2HNO_2 = HNO_3 + H_2O + N(C_7H_7)_2NO.$$

Nebenproducte bei der Darstellung des Dibenzylhydroxylamins.

In meiner ersten Abhandlung über das Dibenzylhydroxylamin habe ich erwähnt, dass die Ausbeute bei der Darstellnng desselben aus salzsaurem Hydroxylamin, wässrig alkoholischer Soda und Chlorbenzyl weit hinter der theoretischen zurückbleibt, dass aber keine Spur von harzartigen Nebenproducten aufträte. Ich habe daher nach solchen von definirtem Charakter gesucht und folgendes gefunden: Dampft man die, nach dem Abfiltriren der Dibenzylhydroxylaminkrystalle erhaltene Mutterlauge ein, so scheidet sich ein Oel ab, aus welchem sich bei Monate langem Stehen Krystalle von reinem Tribenzylamin (Schmelzpunkt 91° C.) abscheiden.

Behandelt man dies nämliche Oel mit Aether, so fallen Krystallschüppchen, die aus reinem salzsaurem Dibenzylamin bestehen. Die Analyse ergab:

0.1240 g gaben 0.0768 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.23	15.23 pCt.

Das aus dem Chlorid bereitete Nitrat war in jeder Hinsicht mit salpetersaurem Dibenzylamin identisch und schmolz scharf bei 186° C.

Die vom Oel getrennte wässrige Mutterlauge enthält hauptsächlich Kochsalz, scheidet aber bei Zusatz von Kali ein Oel ab. Dies kann mit Aether extrahirt werden, ist stark basisch, löst sich in Salzsäure und giebt ein schönes Platinsalz, das aus wässrigem Alkohol in gelben Blättern krystallisirt, sich über 100° bräunt und bei 205—208° schmilzt. Die Analyse desselben ergab die für Benzylaminplatinchlorid berechnete Zahl:

0.1122 g gaben 0.0353 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
Pt	31.47	31.46 pCt.

Demnach entstehen Mono-, Di- und Tribenzylamin als Nebenproducte bei der Darstellung des Dibenzylhydroxylamins.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

689. Victor Meyer: Notiz über die Darstellung der β-Jodpropionsäure.

(Eingegangen am 27. December.)

Bei einer in grösserem Maassstabe vorgenommenen Darstellung von β-Jodpropionsäure empfand ich die Nothwendigkeit, bedeutende Mengen von glycerinsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen und die erhaltenen Massen zu filtriren und aufzuarbeiten, als eine erhebliche Belästigung. Th. Rosenthal[1]), welcher kürzlich unter Volhard's Leitung eine Untersuchung mit β-Jodpropionsäure ausführte, macht darauf aufmerksam, dass es zweckmässig sei, das glycerinsaure Blei nicht in suspendirtem Zustande mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, sondern es, trotz seiner Schwerlöslichkeit, in Wasser aufzulösen. Dieser Vorschlag enthält gewiss einen Vorzug, zwingt aber andererseits, die Menge des Wassers noch erheblich zu vermehren, und man gelangt, wenn man die Jodpropionsäure kilogrammweise darstellen will, leicht zu Flüssigkeitsmassen, deren Bewältigung in einem nicht fabrikmässig eingerichteten Laboratorium grosse Schwierigkeiten bietet.

Ich habe bei dem oben erwähnten Anlasse gefunden, dass sich die β-Jodpropionsäure in viel einfacherer Weise unter gänzlicher Vermeidung von Bleisalzen, Schwefelwasserstoff und Wasser darstellen

[1]) Ann. Chem. Pharm. 233, 16.

lässt. Man oxydirt Glycerin in der üblichen Weise mit Salpetersäure, dampft die erhaltene Flüssigkeit ein, vertreibt die Salpetersäure auf dem Wasserbade und gewinnt so einen Syrup, welcher natürlich ausser Glycerinsäure noch viele andere Körper enthält, deren Anwesenheit aber für die Gewinnung der Jodpropionsäure völlig unschädlich ist; denn sie bilden mit Jodphosphor keine krystallisirenden Producte, und ihre Gegenwart hindert die Krystallisation der Jodpropionsäure in keiner Weise.

Zum Ziele gelangt man auf folgende Weise: Der durch Oxydation des Glycerins erhaltene, von Salpetersäure befreite Syrup wird in Wasser gelöst und auf ein specifisches Gewicht von genau 1.26 gebracht. Die erhaltene Lösung giesst man in Mengen von 30 ccm auf einzelne Portionen von Jodphosphor, der jeweilen im Reactionskolben aus je 50 g Jod und 6.5 g gelbem Phosphor bereitet ist. Die Reaction tritt entweder von selbst ein oder wird durch gelindes Erwärmen eingeleitet. Nachdem der sehr stürmische Verlauf derselben vorüber, lässt man erkalten und findet dann nach einiger Zeit den Inhalt des Reactionsgefässes durch Ausscheidung grosser, fast farbloser Blätter von Jodpropionsäure erstarrt, welche nach einmaligem Krystallisiren aus Wasser rein sind, gewöhnlich aber nur abgepresst und getrocknet werden müssen, um für die meisten Zwecke direct verwendbar zu sein.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

---

690. Justus Mensching und Victor Meyer: Ueber die Dampfdichte des Zinks.

(Eingegangen am 27. December.)

Während unter den nichtmetallischen Elementen nicht weniger als 11 sind, bei denen die Dampfdichte hat bestimmt werden können, ist diese Constante bis jetzt nur bei zwei Metallen, dem Quecksilber und Cadmium, ermittelt. Wie bekannt, ist bei beiden das Molekulargewicht mit dem Atomgewicht identisch gefunden worden, und dies Resultat macht es in hohem Maasse wünschenswerth, noch eine grössere Anzahl von Metallen in der angegebenen Richtung zu prüfen. Denn da bei den meisten Metalloiden die Moleküle aus mehreren Atomen bestehen, (die Halogen-Moleküle übrigens in den monatomen Zustand erst bei sehr hohen Hitzegraden über-

gehen), so ist es nach den beim Quecksilber und Cadmium erlangten Resultaten ganz unmöglich, auf Analogien fussend, irgend welche Schlüsse über die muthmasslichen Molekulargrössen der übrigen Metalle abzuleiten.

St. Claire-Deville und Troost, welchen wir bekanntlich die Kenntniss der Dampfdichte des Cadmiums verdanken, und welche im Laufe ihrer berühmten Arbeiten Dampfdichtebestimmungen bei weit über 1000° C. liegenden Temperaturen ausgeführt haben, bestimmten dennoch die Dampfdichte des Zinks nicht, obwohl dessen relativ niedriger Siedepunkt (ca. 950° C.) diese Forscher ohne Zweifel zu dem Versuche angereizt haben wird. In ihren Publikationen haben wir indessen keine Notiz gefunden, aus welcher hervorgeht, dass sie das Experiment angestellt haben — eine auffällige Unterlassung in den Arbeiten der Forscher, welche kühn genug waren, den Dampf siedenden Zinks als Erhitzungsmittel bei Dampfdichtebestimmungen anzuwenden. — Als der eine von uns in Gemeinschaft mit Carl Meyer 1879 seine Untersuchungen über Dampfdichtebestimmungen bei Gelbglühhitze begann, richteten wir alsbald unser Augenmerk auf das Zink. Allein wir fanden bei dem Versuche unerwartete Schwierigkeiten, welche wir damals nicht zu überwinden vermochten. Bei der Wiederaufnahme der seit längerer Zeit unterbrochenen Versuche sind wir indessen jetzt zum Ziele gelangt. Die Erhitzung nahmen wir, wie bei allen ähnlichen Versuchen in den von V. und C. Meyer beschriebenen Porcellanbirnen vor[1]), welche mit der in der Abhandlung von V. Meyer und S. Pond[2]) abgebildeten Mahlmann'schen Fallvorrichtung verbunden war.

Da es bei der leichten Oxydirbarkeit des Zinks unumgänglich nothwendig ist, jede Spur von Sauerstoff auszuschliessen, so wird die Füllung des Apparates mit reinstem Stickstoff in der Kälte vorgenommen, der Apparat luftdicht verschlossen in den noch kalten Ofen gesetzt, und während das Gasentbindungsrohr unter eine Sperrflüssigkeit taucht, angewärmt.

Der Stickstoff wurde durch wiederholtes langsames Leiten über glühende Kupferdrehspähne und Durchleiten durch Chromchlorür- und alkalische Pyrogallussäurelösung von jeder Spur Sauerstoff befreit.

Das Einleiten des Stickgases geschieht mittelst einer dünnen Röhre, welche durch den Hahn der Fallvorrichtung auf den Boden des Apparates geführt wird und oben durch einen Gummipfropfen denselben luftdicht verschliesst, indem das Gasentbindungsrohr in die Sperrflüssigkeit taucht. Man leitet nun längere Zeit einen nicht zu

---

[1]) Diese Berichte XII, 1112.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1624.

langsamen Strom trockenes Stickgas durch den Apparat, bis sicher alle Luft verdrängt ist (ca. 20 Minuten), zieht dann, ohne das Gasometer zu schliessen, die Röhre bis kurz über den Hahn heraus und verschliesst den Apparat durch Drehung desselben.

Das abgewogene compacte Zinkstückchen befindet sich ohne Eimerchen in dem kleinen, ebenfalls mit reinstem Stickstoff gefüllten Warteraum der Fallvorrichtung. Die Erhitzung der mit zwei übereinander gestülpten hessischen Tiegeln umgebenen Birne geschah in einem Schmelzofen, der mit dem Hauptschornstein des Laboratoriums in Verbindung steht und mit einer Mischung von Holzkohlen und Coke geheizt wird.

Der von uns benutzte Ofen hat einen Feuerraum von 640 mm Höhe und 330 mm Durchmesser; derselbe wird durch einen kreisförmigen Deckel von 460 mm Durchmesser und 80 mm Dicke verschlossen, welcher in zwei Hälften zerschnitten ist; die eine liegt fest und besitzt eine Durchbohrung, durch die der Hals des Porzellanapparates geht; die andere ist mit einem eisernen Bande und zwei Griffen versehen, so dass sie leicht verschiebbar ist und das Nachschütten des Heizmaterials gestattet. Das Zugloch befindet sich 50 mm unterhalb der festliegenden Deckelhälfte und besitzt einen Durchmesser von 140 mm und eine Höhe von 100 mm. Der Aschenraum, durch welchen auch die Luft zutritt, ist so breit wie der Ofen und 250 mm hoch und lässt sich durch eine eiserne Thür fest verschliessen, um ein langsames Erkalten des Ofens und des darin befindlichen Apparates zu bewerkstelligen. Dieser sehr geräumige Ofen, — es ist derselbe, welchen Wöhler bei seinen Arbeiten über das Bor benutzt hat — ist in mancher Beziehung selbst dem so bequemen Perrot'schen Gasofen vorzuziehen. Er giebt, wenn man das Heizmaterial auf etwa die Hälfte herunterbrennen lässt, nachdem der Ofen längere Zeit bei ganzer Füllung in voller Glut erhalten worden, eine während längerer Zeit sehr constante Temperatur von ca. 1400°C. Durch den heftigen Luftzug in das Zugloch, ferner durch den sehr starken Deckel aus Chamotte und einen darüber angebrachten trichterförmigen Eisenblechschirm wird die Wärmeausstrahlung nach oben hin gänzlich vermieden. Irgend welche Belästigung durch Hitze ist in dem im Souterrain gelegenen Arbeitsraume nicht bemerklich.

Das Nachschütten des Kohlengemisches muss sehr vorsichtig und in kleinen Portionen geschehen, da die durch das kalte Heizmaterial bewirkte Abkühlung stets ein Zurücksteigen der Sperrflüssigkeit veranlasst, aus welchem Grunde das Gasentbindungsrohr an einer Stelle zu einer kleinen Kugel aufgeblasen sein muss. Erst wenn der Ofen bis in die Höhe des Zugloches geheizt ist, kann derselbe vollends gefüllt werden.

Dass bei dieser Art des Operirens — der beschriebenen Art der Stickstoffeinführung, der für diese Zwecke uns neuen Anwendung des Ofens und Heizmaterials etc. — dieselben Resultate gewonnen werden, wie V. und C. Meyer sie erhielten, beweisen Dichtebestimmungen mit reinem Schwefel, welche wir zur Controle und zu unserer Uebung anstellten, und welche zu den für die Molecularformel S_2 berechneten Werthen führten.

Mit dem beschriebenen Apparate gelingt, wenn alle Vorbereitungen sorgfältig getroffen sind, die Dampfdichtebestimmung des Zinks mit der grössten Leichtigkeit. Das Metall verdampft rasch und regelmässig, und die Stickstoffentwickelung hört nach beendeter Verdampfung ebenso plötzlich auf, wie sie begonnen hat.

Um bei den Ablesungen des Stickstoffvolumens Meniscusfehler zu vermeiden, arbeiten wir stets in der Weise, dass wir zuerst einige Luftblasen in das Gasmessrohr eintreten lassen, dann den unteren Meniscus notiren und nach der Dampfdichtebestimmung wiederum den unteren Meniscus ablesen.

Versuch I wurde bei nicht voller — Versuch II bei ganzer Hitze des Ofens angestellt:

I. Substanz; 0.0238 Volumen: 8.2 Barometer: 736 mm; Temperatur 7,8° C.
II. » 0.0220 » 7.7 » 742 » » 9 ° C.

	I.	II.
Gefunden Dichte:	2.41.	2.36 pCt.

Diese Ergebnisse führen zu der Molecularformel Zn für das Zinck, welche den Werth 2.25 verlangt.

Sonach zeigen die drei bis jetzt einzig in Bezug auf ihre Dampfdichte bekannten Metalle: Quecksilber, Cadmium und Zink die gleiche Beziehung; ihre Moleküle bestehen aus je einem Atom.

Wir werden uns bemühen, noch andere Metalle dem Versuche zugänglich zu machen. Mit Magnesium haben wir bisher vielfach, aber immer erfolglos gearbeitet. Mit Stickstoff verbindet es sich bekanntlich, aber auch in Wasserstoff vermochten wir dasselbe nicht zu verdampfen. Dagegen hoffen wir mit dem Germanium, dessen Siedepunkt nach den Beobachtungen Winkler's dem des Zinks nahe zu liegen scheint, Erfolg zu haben

Göttingen. Universitätslaboratorium.

691. Otto N. Witt: Berichtigung.

(Eingegangen am 30. December.)

Auf S. 2977 dieser Berichte habe ich eine Notiz über die Wechselwirkung zwischen Orthotoluylendiamin und Acetessigäther veröffentlicht. Bei der Durchsicht der einschlägigen Literatur habe ich zu meinem Bedauern übersehen, dass das gleiche Thema schon im XII. Bande dieser Berichte, S. 953 von den HHrn. Ladenburg und Rügheimer behandelt worden ist. Das von diesen Forschern gewonnene Ergebniss ihrer Untersuchungen stimmt mit dem meinigen genau überein, ist aber noch etwas vollständiger, da die genannten Herren auch das erste Condensationsproduct, welches bei dieser Reaction sich bildet, isolirt und untersucht haben.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin
im December 1886.

---

692. Ludwig Knorr und Carl Klotz: Reductionsversuche mit Oxylepidin und Methyllepidon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. December.)

Oxylepidin und Methyllepidon widerstehen ebenso wie das Carbostyril der Einwirkung saurer Reductionsmittel, dagegen werden sie von alkalischen Reductionsmitteln, wie Natriumamalgam und Alkohol oder Natrium und Alkohol, leicht angegriffen.

Durch Reduction mit Natriumamalgam und Alkohol verwandeln sich Oxylepidin und Methyllepidon in hoch schmelzende, schwach basische Substanzen, die jedenfalls durch Verschmelzung zweier Chinolinkerne entstanden gedacht werden müssen. Sie sind ihrer empirischen Zusammensetzung nach um 1 Atom Wasserstoffatom reicher als die Ausgangsproducte.

$C_{10}H_9NO$ Oxylepidin,	$(C_{10}H_{10}NO)_2$ Reductionsproduct,
$C_{11}H_{11}NO$ Methyllepidon,	$(C_{11}H_{12}NO)_2$ Reductionsproduct.

Die Reduction mit metallischem Natrium und siedendem Alkohol verläuft viel energischer; sie gestattet es, den Sauerstoff aus den oben genannten und ähnlichen Körpern zu eliminiren.

Mit Hülfe dieser Reductionsmethode gelingt es leicht in guter Ausbeute

Oxylepidin in Tetrahydrolepidin,
Methyllepidon in Methyltetrahydrolepidin,
Carbostyril in Tetrahydrochinolin,

überzuführen.

Von den zahlreichen Zwischenproducten, welche die Theorie bei diesen Umwandlungen vorhersehen lässt, konnten wir bis jetzt nur eine Verbindung von der Formel $C_{10}H_{11}NO$ isoliren, welche aus dem Oxylepidin durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen entsteht.

Reduction des Oxylepidins.

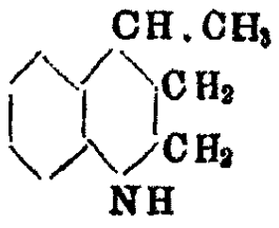
Schüttelt man die alkoholische Lösung des Oxylepidins mit überschüssigem Natriumamalgam, so beginnt nach kurzer Zeit die Ausscheidung einer flockigen, weissen Substanz, die durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, Alkali und Alkohol leicht gereinigt werden kann. Aus starker Essigsäure krystallisirt sie in feinen Nädelchen, welche bei 280° schmelzen und bei der Analyse Zahlen gaben, die annähernd auf die Formel $(C_{10}H_{10}NO)_2$ stimmen.

	Ber. für $(C_{10}H_{10}NO)_2$	Gefunden
C	75.0	74.1 pCt.
H	6.3	6.2 »

Die Substanz besitzt noch schwach basischen Charakter, sie unterscheidet sich vom Oxylepidin durch den Mangel saurer Eigenschaften. Es kann nicht zweifelhaft sein, dass sie sich von einem Dichinolyl ableitet, dagegen bleibt die Stelle, an welcher die Verschmelzung der beiden Chinolinkerne eingetreten ist, unbestimmt.

Viel energischer als das Natriumamalgam wirkt metallisches Natrium.

Ein Theil Oxylepidin wird in zehn Theilen Alkohol gelöst und zur siedenden Lösung allmählich so viel Natrium in kleinen Stücken zugefügt, als in der angegebenen Menge Alkohol gelöst werden kann. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdunsten des Alkohols lässt sich aus der Reactionsmasse mit Wasserdampf ein farbloses Oel abtreiben, das in seinen Eigenschaften dem Tetrahydrochinolin und Tetrahydrochinaldin gleicht und ohne Zweifel das Tetrahydrolepidin



darstellt.

Das Oel wurde zur Analyse über Baryumoxyd getrocknet und über Natrium destillirt; es ist frisch destillirt farblos, stark lichtbrechend und besitzt einen stechenden Geruch, der Siedepunkt liegt bei 740 mm Druck bei 250—253° (Thermometer ganz i. D.)

	Ber. für $C_{11}H_{13}N$	Gefunden
C	81.6	81.5 pCt.
H	8.8	9.1 »
N	9.5	9.7 »

Um das Oel sicher als Tetrahydrolepidin zu identificiren, stellten wir es aus dem Lepidin dar nach der bekannten Methode durch Reduction mit Zinn und Salzsäure; beide Basen erwiesen sich als identisch; das Tetrahydrolepidin aus Lepidin gab bei der Verbrennung die Zahlen: 81.6 pCt. Kohlenstoff und 8.6 pCt. Wasserstoff.

Aus der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher das Tetrahydrolepidin mit Wasserdampf abgetrieben worden, schied sich eine Substanz in Nadeln aus, welche sich vom Oxylepidin durch ihre Unlöslichkeit in Alkali und leichte Löslichkeit in kaltem Alkohol scharf unterscheidet. Dieselbe wurde zur Analyse aus ganz verdünntem Alkohol umkrystallisirt, Schmp. 101°.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO$	Gefunden
C	74.5	74.2 pCt.
H	6.8	7.1 »
N	8.7	8.9 »

Die analytischen Zahlen zeigen, dass die Verbindung ein Dihydrooxylepidin darstellt; an welcher Stelle des Pyridinkerns die Reduction eingetreten ist, lässt sich mit Sicherheit nicht angeben, indess scheint die Unlöslichkeit der Substanz in Alkali darauf hinzudeuten, dass sie das Hydroxyl vielleicht in ähnlicher Weise wie im Tropin und Conydrin [1]) gebunden enthält.

Das Dihydrooxylepidin besitzt schwach basischen Charakter, seine Salze dissociiren mit Wasser. Es ist unlöslich in Alkali, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Salpetrige Säure ist in der Kälte ohne Einwirkung, in der Wärme veranlasst sie die Bildung einer noch nicht näher untersuchten Säure.

Reduction des Methyllepidons.

Natriumamalgam reducirt das Methyllepidon in kalter, alkoholischer Lösung zu einem schon früher beobachteten [2]) Körper vom Schmelzpunkt 268°, der seine Entstehung der Verkettung zweier Chinolinreste

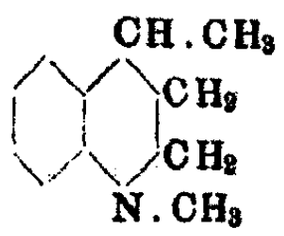
[1]) Diese Berichte XVIII, 130.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 109.

verdankt. Aus Eisessig umkrystallisirt und mit Alkohol gewaschen, lieferte er auf die Formel $(C_{11}H_{12}NO)_2$ stimmende Zahlen:

	Ber. für $(C_{11}H_{12}NO)_2$	Gefunden
C	75.8	75.5 pCt.
H	6.9	7.1 »

Die Verbindung gleicht in ihrem Verhalten dem Reductionsproduct des Oxylepidins von der Formel $(C_{10}H_{10}NO)_2$; sie ist unlöslich in Alkali, Wasser und Alkohol, löslich in starker Salzsäure, aus welcher sie durch Wasser wieder ausgeschieden wird.

Durch Einwirkung von metallischem Natrium auf die siedende alkoholische Lösung des Methyllepidons wird dieses glatt in das Dimethyltetrahydrochinolin übergeführt.



Die Ausführung der Reduction geschieht genau in derselben Weise wie beim Oxylepidin. Das Dimethyltetrahydrochinolin siedet bei 757 mm Druck um 255° (Thermometer ganz i. D.); es ist frisch im Wasserstoffstrom destillirt farblos, färbt sich aber an der Luft durch Oxydation rasch braun. Es verhält sich wie das Methyltetrahydrochinolin von Königs und Hoffmann, liefert ein gelbes Chlorplatinat und ein orangerothes, öliges Nitrosoproduct.

Die Analyse bestätigte die Formel $C_{11}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden
C	82.0	81.8 pCt.
H	9.3	9.1 »
N	8.7	8.8 »

Zum Vergleich wurde die Base aus dem Jodmethylat des Lepidins durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Beide Producte erwiesen sich identisch.

Reduction des Carbostyrils.

Da das Oxylepidin ein Homologes des Carbostyrils darstellt, so zogen wir auch das Carbostyril in den Kreis unserer Untersuchung. Es verwandelt sich bei der Reduction mit Natrium und Alkohol in das Tetrahydrochinolin, das durch sein Verhalten und die Schmelzpunkte seiner charakteristischen Salze leicht identificirt wurde.

Wir fanden den Schmelzpunkt des Chlorhydrates bei 180—181°, den Zersetzungspunkt des Chloroplatinates bei 300°. Die Analyse des letzteren ergab 28.8 pCt. Platin, berechnet für $(C_9H_{11}NHCl)_2PtCl_4$ 28.7 pCt. Platin.

Wir beabsichtigen diese Versuche auch auf complicirtere sauerstoffhaltige Chinolinabkömmlinge auszudehnen.

693. L. Knorr: Berichtigung.

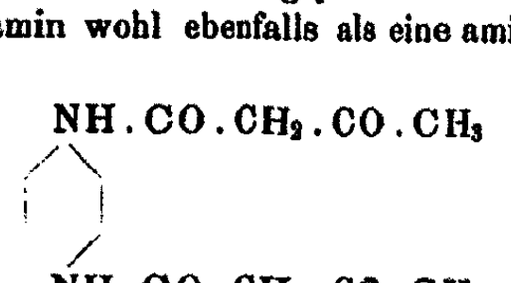
(Eingegangen am 28. December.)

Im letzten Heft dieser Berichte [1]) beschreibt Hr. Otto N. Witt die Wechselwirkung zwischen Acetessigester und Orthotoluylendiamin und kündigt weitere Versuche mit Meta- und Paradiaminen an.

Seine Mittheilung veranlasst mich, einen Druckfehler in einer früheren Notiz [2]) »Synthese von Chinolinderivaten« zu berichtigen, den ich bisher übersehen habe.

Ich habe dort auf S. 545 eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2O_4$ beschrieben, die ich bei der Einwirkung von Acetessigester auf Paraphenylendiamin gewonnen habe. Es findet sich dort irrthümlich statt Paraphenylendiamin Orthophenylendiamin gedruckt.

Nachdem ich in den Annalen der Chemie 236, p. 69 gezeigt habe, dass die Anilacetessigsäure als Anilid der Acetessigsäure aufgefasst werden muss, so ist das Einwirkungsproduct des Acetessigesters auf das Paraphenylendiamin wohl ebenfalls als eine amidartige Verbindung aufzufassen:



die Condensation dieser Substanz zu einem Chinolinderivat ist mir bis jetzt nicht gelungen. Concentrirte Schwefelsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, bei 100° spaltet sie Paraphenylendiamin ab.

Ich beabsichtige, die Condensationsversuche unter veränderten Bedingungen zu wiederholen.

[1]) Diese Berichte XIX, 2977.

[2]) Diese Berichte XVII, 540.

694. Bernhard Heymann und Wilhelm Königs: Ueber die Oxydation von Homologen der Phenole. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 28. December.)

In unserer ersten Mittheilung[1]) wiesen wir darauf hin, dass sich zur Ueberführung homologer Phenole in die entsprechenden Phenolcarbonsäuren die Oxydation ihrer sauren Schwefelsäure- und Phosphorsäureäther mittelst alkalischer Permanganatlösung in vielen Fällen empfehlen dürfte. Diese Vermuthung gründete sich einerseits auf die grosse Beständigkeit der Schwefelsäure- und Phosphorsäureäther der Phenole, sowie der Phenolcarbonsäuren in alkalischer Lösung, andererseits auf die meist leichte Verseifbarkeit dieser Verbindungen durch Mineralsäuren. In der That liessen sich so das *o*- und *p*-kresylschwefelsaure Kalium sehr leicht in Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure überführen.

Wir haben nun geprüft, ob dieses Verfahren einer allgemeineren Anwendung fähig ist.

Aus dem thymylschwefelsauren Kalium, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OSO_3K & (3),\\ CH_2CH_2CH_3 & (4)\end{cases}$ erhielten wir die Thymooxycuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3),\\ CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} & (4)\end{cases}$ welche Barth[2]) neben drei anderen Säuren zuerst durch Schmelzen von Thymol mit Kali gewonnen hat. Die Oxydation des mit dem erstgenannten Salze isomeren carvacrylschwefelsauren Kaliums,

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OSO_3K & (2),\\ C_3H_7 & (4)\end{cases}$$

führte zu einer neuen Säure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (2),\\ C(OH)<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} & (4)\end{cases}$ welche wir als Oxyisopropylsalicylsäure bezeichnen wollen. Dieselbe spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure Wasser ab und geht je nach den Versuchsbedingungen über in Propenylsalicylsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (2),\\ C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix} & (4)\end{cases}$ oder eine damit isomere, wahrscheinlich polymere Verbindung.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 704.

[2]) Diese Berichte XI, 1571.

Die Oxydation der sauren Phosphorsäureäther verläuft nach unseren bisherigen Erfahrungen genau in demselben Sinne, wie die der entsprechenden Schwefelsäureäther. Das erstere Verfahren hat vor dem letzteren den Vorzug, dass sich die sauren Phosphorsäureäther leichter und in weit besserer Ausbeute darstellen lassen, als die Schwefelsäureverbindungen, und dass ferner die Kaliumsalze der Phosphorsäureäther der Phenole und der bei der Oxydation gebildeten Phenolcarbonsäuren noch beständiger sind, als die entsprechenden Schwefelsäureverbindungen. Diese Beständigkeit kann sogar unbequem werden, wie wir bei der Thymylphosphorsäure zu beobachten Gelegenheit hatten, indem sich die Phosphorsäureverbindung des Oxydationsproductes, der Thymooxycuminsäure, weit schwieriger verseifen lässt, als der entsprechende Schwefelsäureäther. In den beiden anderen Fällen, die wir bisher untersucht haben, bei der Oxydation des *o*-kresyl- und des carvacrylphosphorsauren Kaliums, bot die Verseifung der Oxydationsproducte nicht die geringste Schwierigkeit. Wir erhielten vorzügliche Ausbeute an Salicylsäure und der schon erwähnten Oxyisopropylsalicylsäure.

Die Darstellung der Kaliumsalze der sauren Schwefelsäureäther geschah nach der von Baumann angegebenen Methode[1]) durch Eintragen von pyroschwefelsaurem Kalium in die auf 60—70° erwärmte Lösung des betreffenden Phenols in der äquivalenten Menge Aetzkali, das mit wenig Wasser versetzt wurde. Für das pyroschwefelsaure Kalium sind unseres Wissens keine charakteristischen Reactionen bekannt, welche gestatten, dasselbe von dem sauren schwefelsauren Kalium ebenso leicht zu unterscheiden, wie dies bei den Salzen der Ortho-, Meta- und Pyrophosphorsäure der Fall ist. Zur Prüfung des Pyrosulfates bedienten wir uns des *p*-Kresols. Man kann so nach dem Baumann'schen Verfahren aus 1—2 g *p*-Kresol innerhalb einiger Minuten im Reagirrohr etwas von dem verhältnissmässig beständigen und in kaltem, 50procentigen Alkohol schwer löslichen *p*-kresylschwefelsauren Kalium darstellen und isoliren, falls das Pyrosulfat brauchbar ist.

Zur Darstellung der sauren Phosphorsäureäther erhitzten wir 1 Molekül des betreffenden Phenols mit etwas mehr als 1 Molekül Phosphoroxychlorid unter Anwendung des Rückflusskühlers, bis kaum noch Salzsäureentwicklung bemerkbar war. Die erst rothbraun gefärbte Flüssigkeit war alsdann meist wasserhell geworden. Nach dem Erkalten wurde sie unter sorgfältigem Abkühlen allmählich mit Wasser versetzt, um unverändertes Phosphoroxychlorid zu zersetzen, und dann mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung des zunächst entstandenen Phenolphosphoroxychlorides, $R'OPOCl_2$, wird nach dem

[1]) Diese Berichte XI, 1907.

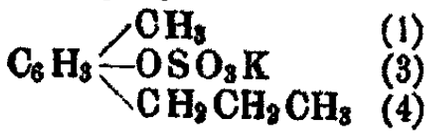
Waschen mit etwas Wasser mit einer Lösung von kohlensaurem Kalium einige Zeit in Berührung gelassen und durchgeschüttelt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat.

Beim Einengen der vom Aether getrennten alkalischen Lösung krystallisirt das Kaliumsalz der betreffenden Monophenylphosphorsäure aus, das durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol leicht rein zu erhalten ist. Bei diesem Verfahren umgeht man also die sonst übliche fractionirte Destillation des Reactionsproductes von Phosphoroxychlorid und Phenol, welche häufig im Vacuum ausgeführt werden muss, und erhält in kürzester Zeit reines, monophenylphosphorsaures Kalium in guter Ausbeute. Gleichzeitig entsteht neben dem sauren Aether des Phenols in der Regel etwas Triphenylphosphat, welches nach dem Ausschütteln der ätherischen Lösung des Reactionsproductes mit kohlensaurem Kalium im Aether zurückbleibt.

Oxydation des monoorthokresylphosphorsauren Kaliums.

Das Salz, welches sich leicht nach dem oben angegebenen Verfahren gewinnen lässt und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in schönen, farblosen Krystallen zurückbleibt, wurde mit der gleichen Menge Aetzkali in wenig Wasser gelöst und zu der Lösung unter Erwärmen auf dem Wasserbade durch einen Tropftrichter allmählich eine 5procentige Chamäleonlösung hinzugefügt, bis die Entfärbung, welche anfangs rasch erfolgte, nur mehr sehr langsam stattfand. Die mit einigen Tropfen Alkohol entfärbte und vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich Krystalle aus, welche sich im Aussehen, Schmelzpunkt, in der Eisenchloridreaction u. s. w. als Salicylsäure zu erkennen gaben. Aus 1.5 g des krystallisirten *o*-kresylphosphorsauren Kaliums erhielten wir 0.4 g reine Salicylsäure vom Schmelzpunkt 156—157°.

Oxydation des thymylschwefelsauren Kaliums,



(1)
(3).
(4)

Das Salz wurde auf folgende Weise erhalten: 80 g Thymol wurden mit 30 g Aetzkali und 40—45 g Wasser in Lösung gebracht und bei einer Temperatur von 50—60° allmählich unter häufigem Umschütteln mit 63 g pyroschwefelsauren Kaliums versetzt. Alsdann wurde der Kolbeninhalt nach Zusatz von etwas Wasser mit Kohlensäure behandelt zur Zersetzung des unveränderten Thymolkaliums, wobei sich der grösste Theil des Phenols bereits in Krystallen abschied und entfernt werden konnte, während der Rest des Thymols der Flüssigkeit mit Aether entzogen wurde. Diese wurde hierauf auf

dem Wasserbade stark concentrirt und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Dem Rückstande wurde das thymylschwefelsaure Kalium mit absolutem Alkohol entzogen, die alkoholische Lösung stark concentrirt und dann mit viel reinem Aether versetzt. Nach kurzem Stehen erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei von thymylschwefelsaurem Kalium, das sich in feinen, seideglänzenden Fäden abschied. Die Ausbeute war wenig befriedigend. Es wurden aus den 80 g des Thymols nur 2—3 g des Salzes gewonnen. Das trockene Salz ist weit unbeständiger, als die analogen Verbindungen der Kresole. Beim Aufbewahren tritt sehr leicht Zersetzung ein, ebenso beim Erwärmen selbst auf dem Wasserbade. In alkalischer Lösung zeigt es sich beständig. Im Gegensatz zu den phenyl- und kresylschwefelsauren Kaliumsalzen, die in kaltem, 50procentigem Alkohol schwer löslich sind, zeichnet es sich durch seine Leichtlöslichkeit selbst in absolutem Alkohol aus. In Wasser löst es sich ebenfalls leicht.

Die Oxydation des Salzes wurde unter denselben Bedingungen vorgenommen, wie die des *o*-kresylphosphorsauren Kaliums. Nachdem die Einwirkung des Permanganats aufgehört hatte, wurde die mit Alkohol entfärbte und heiss filtrirte Flüssigkeit zur Verseifung des Oxydationsproductes mit Salzsäure angesäuert und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich eine in kaltem Wasser schwer lösliche Säure in feinen Nadeln aus, die aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde und dann den Schmelzpunkt 141° zeigte. Aus der Mutterlauge wurde durch Extrahiren mit Aether noch eine geringe Menge derselben Substanz gewonnen. Die Leichtlöslichkeit des Körpers in Benzol und Chloroform, seine Indifferenz gegen Eisenchlorid, die Löslichkeit des Cadmiumsalzes in Aether und schliesslich der Schmelzpunkt der Säure wiesen auf den von Barth[1]) zuerst durch Schmelzen von Thymol mit Kali dargestellten und von ihm Thymooxycuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ CH(CH_3)_2 & (4)\end{cases}$, genannten Körper hin.

Die Ergebnisse der Analyse bestätigten unsere Annahme.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$		Gefunden
C	66.66	66.56 pCt.
H	6.66	6.83 »

Dieses Resultat bildet eine eclatante Ausnahme von dem sonst vielfach zutreffenden Satze Ira Remsen's, dass negative Atome oder Atomgruppen die Oxydation von in der Orthostellung befindlichen

[1]) Diese Berichte XI, 1571.

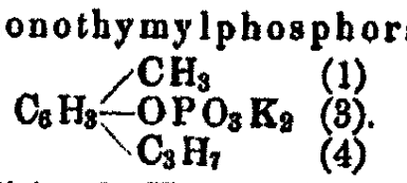
Seitenketten begünstigen, wenn diese Oxydation in alkalischer Lösung erfolgt. In unserem Falle wird die in der Orthostellung zum Schwefelsäurerest befindliche längere Seitenkette nicht oxydirt, während die in der Metastellung befindliche kürzere Seitenkette, die Methylgruppe, in Carboxyl umgewandelt wird. Die einzige Aenderung, welche die Propylgruppe durch den Oxydationsprocess erfährt, ist die Umlagerung in Isopropyl. Während das Thymol, wie Widman definitiv nachgewiesen hat[1]), die normale Propylgruppe enthält, ist in der Thymooxycuminsäure, wie ihre Synthese aus *m*-Nitrocuminsäure[2]) beweist, der Isopropylrest vorhanden. Diese Umlagerung der Propylgruppe, wie sie bei der Oxydation des Thymols nach unserem Verfahren eintritt, scheint uns eine werthvolle Bestätigung des Satzes zu sein, den Widman kürzlich aufgestellt hat[3]): »Wenn in einem Benzolderivate eine Methyl- oder Carboxylgruppe in Parastellung zu einer Propylgruppe vorhanden ist, üben jene Gruppen auf diese einen Einfluss aus, so dass die Methylgruppe zur Bildung von normalem Propyl, die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl prädisponirt«. Während nämlich bei der Ueberführung des Thymols in die Thymooxycuminsäure mittelst der Kalischmelze die in Rede stehende Umlagerung allenfalls auch der directen Einwirkung dieses Oxydationsmittels zugeschrieben werden könnte, da die Kalischmelze bekanntlich häufig Umlagerungen herbeiführt, so ist hingegen bei den Bedingungen, unter denen in unserem Falle die Oxydation sich vollzog, jeder andere Einfluss, als der der entstandenen Carboxylgruppe ausgeschlossen.

Es könnte nun auffallend erscheinen, dass die Oxydation des thymylschwefelsauren Kaliums nicht weiter ging, als bis zur Oxycuminsäure, die Isopropylgruppe also ganz intact blieb, während dieselbe doch in der Regel nach Richard Meyer's umfassenden Untersuchungen durch Permanganat ziemlich leicht zu Oxyisopropyl oxydirt wird. Indes steht die Thatsache, dass eine negative Gruppe das Isopropyl in der Orthostellung zu schützen vermag, nicht vereinzelt da. Widman beobachtete schon[4]), dass bei der *m*-Nitrocuminsäure die Oxydation bereits viel schwieriger erfolgt, als bei der Cuminsäure. Claus und Schulte im Hof[5]) gelang es nicht, die Isopropylgruppe der Orthocuminsäure, $C_6H_4{<}^{C_3H_7\ (1)}_{COOH\ (2)}$, sowie der Cumol-*o*-sulfonsäure durch alkalische Chamäleonlösung zu Oxyisopropyl zu oxydiren; es wurde schliesslich die ganze Kette in die Carboxylgruppe übergeführt.

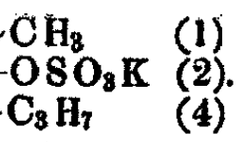
---

[1]) Diese Berichte XIX, 245.
[2]) Lippmann und Lange, Diese Berichte XIII, 1663, XVI, 2579.
[3]) Diese Berichte XIX, 254.
[4]) Diese Berichte XV, 2549.
[5]) Diese Berichte XIX, 3015.

Oxydation des monothymylphosphorsauren Kaliums,



Das schön krystallisirende Kaliumsalz der Monothymylphosphorsäure, die bereits von Discalzo[1]) dargestellt wurde, gewannen wir ebenfalls in der oben angegebenen Weise, und die Oxydation des Salzes wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt, wie die des thymylschwefelsauren Kaliums. Der Abspaltung der Phosphorsäure aus dem Oxydationsproduct stellten sich leider unerwartete Schwierigkeiten entgegen. Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure unter den verschiedensten Bedingungen gab ungenügende Resultate. Bessere Erfolge erzielten wir, als wir das Product bei einer Temperatur von 150—160° mit überhitztem Wasserdampf behandelten. Alsdann ging mit den Dämpfen reine Thymooxycuminsäure vom Schmelzpunkt 141° über.

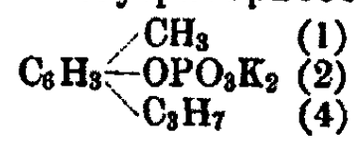
Carvacrylschwefelsaures Kalium, 

Das Salz lässt sich auf ganz analoge Weise gewinnen, wie die entsprechende Verbindung des Thymols. Das Carvacrol wurde nach Kekulé[2]) mittelst krystallisirter *o*-Phosphorsäure aus dem Oleum carvi des Handels dargestellt. Aus 160 g des von Merck bezogenen Productes erhielten wir 105 g des Phenols. Versetzt man die concentrirte, alkoholische Lösung des Aethersalzes mit reinem Aether, so scheidet es sich in schönen, silberglänzenden Blättchen ab, die im Aussehen kaum von den Krystallen des *p*- und *o*-kresylschwefelsauren Kaliums zu unterscheiden sind. Die Substanz zersetzt sich sehr leicht beim Aufbewahren und beim Erhitzen selbst unter 100°. In alkalischer Lösung ist es recht beständig. In Wasser ist es leicht löslich, ebenso in absolutem Alkohol, selbst in der Kälte. Die Ausbeute an dem Salze betrug gegen 10 pCt. des angewandten Carvacrols.

Das lufttrockene Salz wurde analysirt.

Ber. für $C_{10}H_{13}SO_4K$		Gefunden
S	11.94	11.84 pCt.

Monocarvacrylphosphorsaures Kalium,



lässt sich nach der angegebenen Methode leicht gewinnen. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es bei langsamem Verdunsten des Lösungs-

[1]) Gazz. chim. XV, 278.
[2]) Diese Berichte VI, 1088.

mittels in grossen, silberglänzenden Blättern. Es ist in Wasser und absolutem Alkohol leicht löslich. Aus 80 g Carvacrol erhielten wir 115 g des Salzes. Gleichzeitig war etwas Tricarvacrylphosphat entstanden.

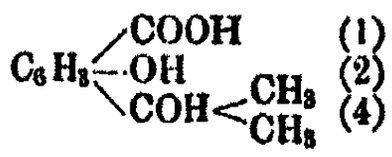
Das Salz enthält 5 Moleküle Krystallwasser, das wir nicht auf directem Wege bestimmt haben, da der Körper beim Trocknen bei 100° Zersetzung zu erleiden scheint.

Er hinterliess beim Glühen nur pyrophosphorsaures Kalium, denn Eiweisslösung wurde nicht coagulirt durch die mit Essigsäure angesäuerte Lösung des Glührückstandes, Metaphosphat war also nicht vorhanden.

Ber. für $2[C_{10}H_{13}OPO_3K_2 + 5H_2O]$		Gefunden I	II
$K_4P_2O_7$	41.66	41.48	41.81 pCt.

Oxydation des carvacrylschwefelsauren und carvacrylphosphorsauren Kaliums.

Die Salze wurden mit dem gleichen Gewicht Aetzkali in wenig Wasser gelöst und mit 5 procentiger Chamäleonlösung in der Kälte unter häufigem Umschütteln allmählich versetzt, bis dauernde Rothfärbung eintrat, die dann auch beim Erwärmen kaum noch verschwand. Die mit einigen Tropfen Alkohol entfärbten und vom Braunstein getrennten Flüssigkeiten wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und alsdann zum Zwecke der Verseifung die Lösung des Schwefelsäureäthers auf dem Wasserbade erwärmt, die des Phosphorsäureäthers kurze Zeit gekocht. Die Flüssigkeiten wurden 5—6 Mal mit Aether extrahirt, der beim Verdunsten in beiden Fällen dieselbe Säure hinterliess. Diese zeigte nach ihrer Reinigung durch Umkrystallisiren aus Wasser die Zusammensetzung einer *p*-Oxyisopropylsalicylsäure,



Die in vorzüglicher Ausbeute erhaltene Säure krystallisirt aus Wasser in grossen, platten Nadeln. Aus der concentrirten heissen Lösung scheidet sie sich häufig ölig aus. Aus Chloroform krystallisirt sie gern in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei etwa 130—135°.

Trotz wiederholten Umkrystallisirens der Substanz aus den verschiedensten Lösungsmitteln liess sich ein scharfer constant bleibender Schmelzpunkt nicht beobachten. Es scheint dies darauf zu beruhen, dass die Säure bei der Schmelztemperatur partiell Wasser abspaltet und in die später zu besprechende Propenylsalicylsäure übergeht. Daher mag es auch kommen, dass der Schmelzpunkt derselben Probe

im Capillarröhrchen einige Grade höher oder niedriger gefunden wurde, je nachdem man langsamer oder schneller erhitzte. Die Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. In Chloroform, Alkohol und Aether löst sie sich sehr leicht, in Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich. Sie spaltet sehr leicht Wasser ab, indem sie in die entsprechende Propenylverbindung übergeht, besonders beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Beim Kochen mit stärkerer Salzsäure tritt Polymerisation der zunächst entstandenen ungesättigten Verbindung ein. Erhitzt man die Säure über ihren Schmelzpunkt, etwa auf 150°, so entweichen Wasserdämpfe, und bei längere Zeit fortgesetztem Erhitzen sublimirt ein kleiner Theil der entstandenen Propenylsalicylsäure in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Gleichzeitiges Auftreten eines Phenolgeruches lässt auf geringe Zersetzung der Substanz schliessen.

Die Fähigkeit, beim Erhitzen mit Salzsäure Wasser abzuspalten, geht der isomeren Oxypropyloxybenzoësäure $C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3)\\ COH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} & (4)\end{cases}$ gänzlich ab[1]), die Metanitrooxypropylbenzoësäure besitzt sie in weit schwächerem Grade, als die Oxypropylbenzoësäure[1]). Die negativen Gruppen schützen also das benachbarte Oxyisopropyl gegen die Wasser entziehende Wirkung der Salzsäure in ganz analoger Weise, wie sie das benachbarte Isopropyl gegen die Einwirkung des Permanganats zu schützen vermögen, und zwar gewährt in beiden Fällen die Hydroxylgruppe einen kräftigeren Schutz, als die Nitrogruppe.

Die bei 100° getrocknete Oxyisopropylsalicylsäure wurde analysirt. Die Zahlen unter I. beziehen sich auf die Säure, welche aus carvacrylschwefelsaurem Kalium erhalten wurde, die Zahlen unter II. auf die Säure aus der entsprechenden Phosphorsäureverbindung.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	61.22	61.04	60.91 pCt.
H	6.12	6.56	6.34 »

Charakteristisch für die Säure sind das Silber- und Kupfersalz.

Das neutrale Silbersalz, das aus der verdünnten Lösung des neutralen Natriumsalzes nach Zusatz von Silbernitrat sich sofort in schillernden Kryställchen ausscheidet, löst sich beim Erwärmen wieder auf, um bei langsamem Erkalten in schön ausgebildeten, farblosen Nadeln sich abzusetzen. Das Salz krystallisirt wasserfrei.

Ber. für $C_{10}H_{11}O_4Ag$		Gefunden
Ag	35.64	35.69 pCt.

[1]) Widman, Diese Berichte XVII, 722.

Das neutrale Kupfersalz, das auf analoge Weise erhalten wurde, scheidet sich aus verdünnteren Lösungen erst nach längerem Stehen in schönen, grünen Prismen ab. Es ist in Wasser auch in der Wärme schwer löslich. Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das bei 100° entweicht, und verliert durch Trocknen seine grüne Farbe nicht. Im wasserfreien Zustande ist es sehr hygroskopisch.

Ber. für $(C_{10}H_{11}O_4)_2Cu + H_2O$		Gefunden
H_2O	3.82	3.62 pCt.
Cu [1])	13.90	13.70 » [1])

Chlorcalcium, Chlorbaryum, Nickelnitrat, Zink-, Cadmium- und Magnesiumsulfat fällen aus verdünnterer Lösung des neutralen Natriumsalzes die Säure nicht.

Die Auffassung der Säure als Oxyisopropylsalicylsäure erscheint gerechtfertigt, weil es gelang, die durch Wasserabspaltung aus derselben entstehende ungesättigte Säure zur Isooxycuminsäure [2]) C_6H_3(COOH (1), OH (2), $CH<^{CH_3}_{CH_3}$ (4)) zu reduciren.

Wir erhielten diese Verbindung auch direct aus der Alkoholsäure durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas amorphem Phosphor. Darauf, dass die Carboxylgruppe durch Oxydation der Methylgruppe entstanden ist, weist auch schon die für die Salicylsäure und ihre Homologen so charakteristische, intensiv rothviolette Färbung mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung hin. Dass ferner das Alkoholhydroxyl am tertiären Kohlenstoff sich befindet, geht aus der Beständigkeit der Säure gegen Permanganat hervor.

Wenn man aus den Thatsachen, dass das Carvacrol, gleich dem Thymol mittelst Phosphorpentasulfid [3]) in Cymol, und Cymolsulfosäure andererseits durch Schmelzen mit Kali in Carvacrol [3]) übergeführt werden kann, wenn man aus diesen Thatsachen schliessen darf, dass das Carvacrol, wie das Thymol und Cymol, die normale Propylgruppe enthält, so findet also auch bei der Oxydation des carvacrylschwefelsauren und -phosphorsauren Kaliums Umlagerung der Propylgruppe im Sinne des Widmann'schen Satzes statt, nur wird in diesem Falle das Isopropyl, welches sich in der Metastellung zum Hydroxyl befindet, also nicht geschützt ist, sofort in die Oxyisopropylgruppe übergeführt.

---

[1]) Für das wasserfreie Salz berechnet.

[2]) Jacobsen, Diese Berichte XI, 1058.

[3]) Kekulé und Fleischer, Diese Berichte VI, 1088.

p-Propenylsalicylsäure, C_6H_3(COOH (1), OH (2), $C(CH_3)=CH_2$ (4)).

Wie bereits erwähnt, lässt sich die Oxyisopropylsalicylsäure am besten durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die ungesättigte Verbindung überführen. Löst man jene Säure auf dem Wasserbade in Wasser und giebt $^1/_3$ des Volumens rauchende Salzsäure zu, so beginnt sofort die Ausscheidung von Oeltröpfchen; bei fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade setzen sich nach kurzer Zeit Kryställchen ab und zugleich erstarrt das Oel krystallinisch. Die Substanz wurde aus 50procentigem Alkohol umkrystallisirt, nach dem Trocknen in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst und die Lösung heiss filtrirt, um sie von etwa mit niedergerissener, unveränderter Säure und der gleichzeitig in geringer Menge entstandenen polymeren Verbindung zu trennen, die beide in Schwefelkohlenstoff sich nicht lösen. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Substanz in feinen, weissen Nadeln ab, die bei 145—146° schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter, immerhin aber noch ziemlich schwer löslich. In Alkohol, Aether und siedendem Schwefelkohlenstoff löst sie sich leicht. Mit Eisenchlorid giebt sie in wässeriger Lösung eine intensive, rothviolette Färbung. Mit Wasserdämpfen ist sie flüchtig, und beim Erhitzen auf 150°, wie bereits bei der Oxyisopropylsalicylsäure erwähnt wurde, sublimirt sie unter geringer Zersetzung. Die bei 100° getrocknete Säure wurde analysirt.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$		Gefunden
C	67.41	67.01 pCt.
H	5.62	5.85 »

Das neutrale Silbersalz fällt als fein krystallinischer, weisser Niederschlag aus nach Zusatz von salpetersaurem Silber zur Lösung des neutralen Natriumsalzes. In kaltem und heissem Wasser sehr schwer löslich. Es enthält kein Krystallwasser.

Berechnet für $C_{10}H_9O_3Ag$		Gefunden
Ag	37.89	37.83 pCt.

Das neutrale Kupfersalz wird auf analoge Weise mittelst Kupfersulfatlösung erhalten. Es bildet kleine, grüne Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind und 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, welches sie bei 100° verlieren. Das trockene Salz ist olivenfarbig und ist nicht hygroskopisch.

Ber. für $(C_{10}H_9O_3)_2Cu + 2H_2O$		Gefunden
H_2O	8.02	7.69 pCt.
Cu [1])	15.10	14.91 » [1])

[1]) Für das wasserfreie Salz berechnet.

Chlorcalcium, -baryum, -zink, Magnesiumsulfat geben keinen Niederschlag mit der Lösung des neutralen Natriumsalzes, Nickelnitrat eine schmutzige Fällung, Bleinitrat einen dicken, weissen Niederschlag.

Zum Beweise, dass in der Propenylsalicylsäure eine ungesättigte, nicht polymerisirte Säure vorliegt, wurde sie in kalter, verdünnter Sodalösung gelöst und mit Natriumamalgam in der Kälte behandelt. Beim Ansäuern der Lösung schied sich eine Säure aus, welche in ihrem Aussehen (aus der wässerigen Lösung scheidet sie sich in flachen Nadeln oder kurzen Blättchen aus, die zu einer silberglänzenden Haut zusammentrocknen) und in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel mit der Isooxycuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}COOH\\OH\\CH<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\end{cases}$, von Jacobsen[1]) übereinstimmte. Die Resultate der Analyse liessen die Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen erkennen.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$	Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$	Gefunden
C	67.41	66.66	66.19 pCt.
H	5.62	6.66	6.88 »

Jacobsen giebt für diese Säure den Schmelzpunkt 93° an, Widman[2]) 93—94°, während wir für das Reductionsproduct den Schmelzpunkt bei 96—97° liegend fanden, der sich beim Umkrystallisiren des Körpers aus verschiedenen Lösungsmitteln und Uebertreiben desselben mit Wasserdämpfen nicht änderte. Leider reichte die Menge der Substanz zu weiteren Versuchen nicht aus, doch hoffen wir, den strengeren Nachweis dafür, dass die vorstehende Säure mit der Isooxycuminsäure identisch ist, nach Beschaffung neuen Ausgangsmaterials in Kürze bringen zu können.

Isopropenylsalicylsäure $\left(C_6H_3\begin{cases}COOH & (1)\\OH & (2)\\C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix} & (4)\end{cases}\right)$ x.

Setzt man zu der siedenden, wässerigen Lösung der Oxyisopropylsalicylsäure ein gleiches Volumen rauchende Salzsäure, so beginnt sofort die Ausscheidung von kleinen, weissen Kryställchen. Nach ½ stündigem Kochen wurde der Körper auf dem Filter gesammelt und getrocknet. Er schmolz in diesem Zustande gegen 219°. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig lässt sich der Körper leicht rein erhalten. Beim Erkalten der Lösung scheidet er sich als eine

[1]) Diese Berichte XI, 1058.
[2]) Diese Berichte XIX, 270.

leichte, weisse Masse ab, die nach dem Trocknen bei 230° unter Kohlensäure-Entwicklung schmilzt. Die bei 130° getrocknete Substanz wurde analysirt, wobei sich ergab, dass ihr die gleiche procentische Zusammensetzung zukommt, wie der Propenylsalicylsäure.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$		Gefunden
C	67.41	67.32 pCt.
H	5.62	6.08 »

Die Säure ist im kalten, wie heissem Wasser unlöslich, ebenso in Schwefelkohlenstoff, wodurch sie leicht von der Propenylsalicylsäure getrennt werden kann. In heissem Eisessig, in Alkohol und Aether löst sie sich ziemlich leicht. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensive, blauviolette Färbung. Mit Wasserdämpfen ist die Säure nicht flüchtig.

Der Körper stellt ohne Zweifel eine polymere Modification der Propenylsalicylsäure dar, da er von Natriumamalgam selbst in der Siedehitze nicht mehr reducirt wird, also nicht mehr die Eigenschaften einer ungesättigten Verbindung zu besitzen scheint. Der hohe Schmelzpunkt und die Unlöslichkeit in Wasser weisen ebenfalls auf ein höheres Moleculargewicht hin. Nach Analogie der Isatropasäure und nach dem Vorgange Richard Meyer's[1]), der bei der Behandlung der Oxypropylbenzoesäure mit Salzsäure ganz ähnliche Beobachtungen machte, wie wir bei der Oxyisopropylsalicylsäure, bezeichneten wir die polymere Verbindung als Isopropenylsalicylsäure der Propenylsalicylsäure gegenüber.

Mit der näheren Untersuchung dieses Körpers sind wir noch beschäftigt.

Schliesslich möchten wir noch erwähnen, dass die Versuche, alkylschwefelsaure Salze zu oxydiren, resultatlos verliefen. Aethylschwefelsaures Kalium wird von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen. Oxydation tritt nur in dem Maasse ein, als die Verbindung durch anhaltendes Erhitzen der Lösung gespalten wird; isopropyl-, isobutyl- und amylschwefelsaures Kalium erwiesen sich als zu unbeständig.

Bessere Erfolge verspricht die Oxydation der beständigeren Salze der Alkylphosphorsäureäther, mit der wir noch beschäftigt sind.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 219, 281.

München, den 24. December 1886.

695. L. Claisen: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Phenole.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. December.)

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 3004) findet sich eine Arbeit von Claus und Trainer, in welcher diese Chemiker auf das verschiedene Verhalten der Phenole dem Acetaldehyd gegenüber aufmerksam machen und nachweisen, dass einige derselben, wie Phenol und α-Naphtol, mit Acetaldehyd und Salzsäure behandelt eigentliche Condensationsproducte $C_2H_4\begin{cases}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{cases}$ und $C_2H_4\begin{cases}C_{10}H_6.OH\ (\alpha)\\C_{10}H_6.OH\ (\alpha)\end{cases}$ liefern, während β-Naphtol unter solchen Bedingungen nur eine acetalartige Verbindung $C_2H_4\begin{cases}O.C_{10}H_7\\O.C_{10}H_7\end{cases}$ erzeugt. In »diesem directen Nachweis, dass sich bei derselben Reaction das α-Naphtol wie ein Phenol, das β-Naphtol dagegen wie ein fetter Alkohol verhält«, erblicken Claus und Trainer ein gewichtiges Argument für die von dem Ersteren aufgestellte unsymmetrische Naphtalinformel, »in welcher die aromatischen Eigenschaften nicht sowohl durch die geschlossene Ringform, als vielmehr durch die diagonale Bindung ihre Erklärung finden.«

Was zunächst das Aethylidendiphenol betrifft, so ist diese Verbindung schon vor 8 Jahren von Fabinyi im hiesigen Laboratorium dargestellt und als Diphenolaethan in diesen Berichten[1]) beschrieben worden. Der von Claus und Trainer als gelbgraues Harz beschriebene Körper bildet nach Fabinyi's Angabe weisse, bei 122° schmelzende Blättchen, die sich mit Benzol zu einer schönkrystallisirten Doppelverbindung, $2C_{14}H_{14}O_2 + C_6H_6$, vereinigen und durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in ein krystallinisches, bei 152° schmelzendes Dibenzoat $C_2H_4\begin{cases}C_6H_4.O\ (C_7H_5O)\\C_6H_4.O\ (C_7H_5O)\end{cases}$ überführbar sind.

Mit der Einwirkung von Aldehyden auf die beiden Naphtole habe ich mich selbst längere Zeit beschäftigt und die Resultate dieser Arbeit

---

[1]) Diese Berichte XI, 283; vergl. auch die Abhandlungen von Jäger, ter Meer und Steiner (diese Berichte VII, 1197, 1201 und XI, 287), die, wie es scheint, wenig bekannt geworden sind, da sie von keinem der Chemiker, die sich später mit diesen Phenolaldehydcondensationen beschäftigt haben, wie Michael, Trzcinski, Bourquin u. s. w., erwähnt werden.

in einer an die Redaction der Annalen eingesandten, wahrscheinlich im nächsten Hefte dieser Zeitschrift erscheinenden Abhandlung mitgetheilt. Das α-Naphtol zeigt in seinem Verhalten wenig Bemerkenswerthes; mit Benzaldehyd z. B. verbindet es sich zu einem weissen, pulverigen Condensationsproducte, das sich an der Luft bräunt, in Alkalien leicht löslich ist und in dieser alkalischen Lösung durch Oxydation rasch eine dunkelrothviolette, übrigens wenig beständige Färbung annimmt. Dieser Körper besitzt also ähnliche Eigenschaften wie das Döbner'sche Benzaldiphenol [1]) $C_6H_5 . CH<^{C_6H_4 . OH}_{C_6H_4 . OH}$ und wird sehr wahrscheinlich als ein analog constituirtes Benzaldi-α-naphtol $C_6H_5 . CH<^{C_{10}H_6 . OH\ (\alpha)}_{C_{10}H_6 . OH\ (\alpha)}$ anzusprechen sein.

Anders verhält sich das β-Naphtol. Eine mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung von Benzaldehyd und β-Naphtol in Eisessig scheidet, wenn man sie einige Tage bei recht niedriger Temperatur stehen lässt, in grosser Menge einen krystallinischen Körper ab, der, in passender Weise gereinigt, bei 203—205° schmilzt und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in wässerigen Alkalien garnicht löslich ist. Zusammensetzung und Eigenschaften des Körpers lassen leicht erkennen, dass hier kein eigentliches Condensationsproduct, sondern ein Benzalglycoldinaphtylacetal $C_6H_5 . CH<^{O\,C_{10}H_7}_{O\,C_{10}H_7}$ vorliegt, als welches ich den Körper auch in der oben erwähnten Abhandlung beschrieben habe. Diese Verbindung ist wenig beständig; mit Eisessig und einigen Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, geht sie unter Wanderung des Aldehydrestes in den Kern

$$C_7H_6<^{O\,C_{10}H_7}_{O\,C_{10}H_7} = C_7H_6<^{C_{10}H_6 . OH}_{C_{10}H_6 . OH}$$

und gleichzeitiger Wasserabspaltung

$$C_7H_6<^{C_{10}H_6 . OH}_{C_{10}H_6 . OH} - H_2O = C_7H_6<^{C_{16}H_6}_{C_{10}H_6}>O$$

in das prächtig krystallisirende, gleichfalls alkaliunlösliche, bei 189—190° schmelzende Benzaldinaphtyloxyd [2]) über, das sich leicht auch

---

[1]) Diese Berichte XII, 1464.

[2]) Dieses Benzaldinaphtyloxyd $C_7H_6<^{C_{10}H_6}_{C_{10}H_6}>O$ (β) ist identisch mit dem von Trzcinski aus Benzaldehyd und β-Naphtol dargestellten Condensationsproducte »$C_{68}H_{46}O_3$«, das sich durch Zusammentritt gleicher Moleküle β-Naphtol und Benzaldehyd nach folgendem Schema bilden soll:

$$4\,C_{10}H_8O + 4\,C_7H_6O = C_{68}H_{46}O_3.$$

Die Zahlen für beide Verbindungen liegen allerdings nahe zusammen, doch konnte durch quantitative Versuche leicht festgestellt werden, dass nicht, wie Trzcinski meint, ein, sondern zwei Moleküle β-Naphtol mit dem

direct gewinnen lässt, wenn man Benzaldehyd, β-Naphtol und Eisessig mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt oder ohne Zusatz von Condensationsmitteln auf 200° erhitzt.

Ganz ähnlich verhält sich der Acetaldehyd; auch hier kann die Reaction nach Belieben so geleitet werden, das entweder das Aethylidendinaphtylacetal

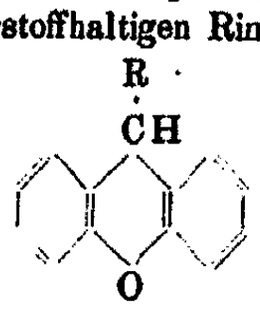
$$C_2H_4<\begin{matrix}OC_{10}H_7\\OC_{10}H_7\end{matrix}$$

oder das eigentliche Condensationsproduct (Aethyliden-β-Dinaphtyloxyd)

$$C_2H_4<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O \quad (\beta)$$

erhalten wird. Beides sind schön krystallisirende, alkaliunlösliche Körper, von denen der erstere bei 200—201°, der letztere bei 173° schmilzt. Die von Claus und Trainer beschriebene, ebenfalls als Dinaphtylacetal angesprochene, aber 40° niedriger schmelzende Verbindung habe ich bei meinen Versuchen nicht beobachtet.

α- und β-Naphtol verhalten sich also in der That insofern verschieden, als das erstere mit Aldehyden alkalilösliche Condensationsproducte $R.CH<\begin{matrix}C_{10}H_6.OH\\C_{10}H_6.OH\end{matrix}$ bildet, während beim β-Naphtol die Reaction noch einen Schritt weiter geht und alkaliunlösliche innere Anhydride $R.CH<\begin{matrix}C_{10}H_6\\C_{10}H_6\end{matrix}>O$ erzeugt werden. Dieser Unterschied dürfte aber weniger auf eine verschiedene Constitution der beiden Phenole wie darauf zurückzuführen sein, dass im ersteren Falle der Aldehydrest in Para-, im letzteren in Orthostellung zu den Phenolhydroxylgruppen tritt. Die Anhydridbildung erklärt sich dann einfach aus der Tendenz, durch Wasserabspaltung innerhalb des Moleküls einen sechsgliedrigen sauerstoffhaltigen Ring

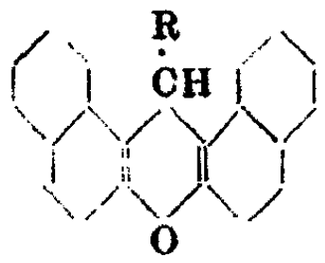


zu bilden, wie ein solcher auch im Diphenylenketonoxyd, Euxanthon u. s. w. angenommen wird und wie er sich immer mit Leichtigkeit zu bilden scheint, wenn zwei Phenolmoleküle durch ein zu beiden Hydroxylgruppen in Orthostellung befindliches Kohlenstoffatom ver-

---

Benzaldehyd in Reaction treten. Selbstredend werden auch die Abkömmlinge dieses Körpers, die Nitroverbindung und die »Melinointrisulfosäure« durch andere als die von Trzcinski angenommenen Formeln auszudrücken sein. (Vergl. diese Berichte XVI, 2838 und XVII, 499.)

kettet sind. Die so aus dem β-Naphtol resultirenden Condensationsproducte



stehen, wie ersichtlich, in naher Beziehung zu den Hydronaphtacridinen und werden sich, worüber ich mir weitere Versuche vorbehalte, durch Einwirkung von Ammoniaksalzen wohl in solche umwandeln lassen.

Auf die von Claus und Trainer so sehr betonte Thatsache, dass das α-Naphtol mit Aldehyden direct Condensationsproducte, das β-Naphtol zunächst (und, wie jene Chemiker anzunehmen scheinen, nur) Acetale bildet, möchte ich kein allzu grosses Gewicht legen. Ich glaube, dass bei allen diesen Phenolaldehydcondensationen zunächst die betreffenden Acetale entstehen, die indess von ungleicher Beständigkeit sind und sich nur in einzelnen Fällen isoliren lassen, während sie in der Regel sich sofort in die isomeren Condensationsproducte umlagern. Auf Grund zahlreicher Versuche halte ich es für sehr wahrscheinlich, dass die so ausgesprochene Neigung der Phenole, sich mit Aldehyden zu condensiren, in erster Linie auf die leichte Austauschbarkeit des Hydroxylwasserstoffs gegen Aldehydreste zurückzuführen ist. Anders würde es kaum zu erklären sein, dass unter den Bedingungen, wo die Phenole selbst mit Aldehyden in Reaction treten, ihre Aether und Ester sich indifferent verhalten resp. nur dann einwirken, wenn während der Reaction die substituirende Gruppe wieder entfernt wird.[1]) Die Sache liegt offenbar ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Diazokörpern auf primäre, aromatische Amine, wo bisweilen direct Amidoazoverbindungen, bisweilen auch zunächst die intermediären Diazoamidokörper erhalten werden. So wenig man

---

[1]) β-Naphtylacetat z. B., mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid (oder selbst Acetylchlorid) auf 150—200° erhitzt, bleibt vollkommen unverändert; beim Erwärmen mit Benzaldehyd, Eisessig und etwas wässriger Salzsäure auf dem Wasserbade wird, unter Eliminirung der Acetylgruppe, das schon beschriebene Benzaldinaphtyloxyd gebildet. β-Dinaphtyloxyd, von dem man doch erwarten sollte, dass es leichter noch wie β-Naphtol sich mit Benzaldehyd zu Benzal-β-dinaphtyloxyd verbinden würde, liefert unter den angegebenen Bedingungen keine Spur dieses Körpers. Diese Phenolderivate verhalten sich eben Aldehyden gegenüber nicht mehr wie Phenole, sondern wie Kohlenwasserstoffe und werden sich wie letztere erst bei erhöhter Temperatur und durch sehr stark wasserentziehende Agentien mit jenen verbinden lassen.

hieraus auf eine verschiedene Constitution zweier solcher Amine schliessen wird, so wenig wird man, glaube ich, den weitgehenden Schlussfolgerungen beipflichten, die Claus und Trainer aus dem verschiedenen Verhalten des α- und β-Naphtols hinsichtlich der Constitution dieser Phenole und der Structur des Naphtalins selbst ableiten.

---

696. C. L. Reimer und W. Will: Ueber einige Derivate der Erucasäure und Brassidinsäure.

(Vorgetragen von W. Will in der Sitzung vom 13. December 1886.)

Die merkwürdige Eigenschaft der Oelsäure und verschiedener homologer Säuren, durch salpetrige Säure in isomere Verbindungen übergeführt zu werden, ist bereits sehr lange bekannt, trotzdem ist das Wesen dieser Reaction ebenso wie die Constitution der isomeren Säuren noch vollkommen räthselhaft. Die bisherigen Untersuchungen über die Hypogäasäure, Oelsäure und Erucasäure und ihre Isomeren haben sich im Allgemeinen auf die Darstellung von Derivaten beschränkt, welche durch Addition oder Substitution in dem Kohlenwasserstoffradical der Säuren entstehen. Es schien uns deshalb von Interesse, auch solche Abkömmlinge zu untersuchen, welche durch Substitution in der Carboxylgruppe erhalten werden. Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, haben wir zunächst einige Derivate der Erucasäure und Brassidinsäure dargestellt, weil diese Säuren meist gut krystallisirende Verbindungen liefern und mit Leichtigkeit in beliebiger Menge und vollkommener Reinheit gewonnen werden können.

Darstellung der Erucasäure.

Die Erucasäure ist bisher im Senföl, Rüböl und Traubenkernöl aufgefunden worden. Zu ihrer Trennung von beigemengten flüssigen Säuren hat man meist die betreffenden Oele mit Bleiglätte verseift, die Bleiseife mit Aether ausgezogen und aus dem Rückstande die Erucasäure durch Salzsäure abgeschieden. Dies Verfahren ist bei grösseren Mengen sehr unbequem und liefert auch häufig kein besonders reines Product, wir haben deshalb die folgende, sehr einfache Methode angewendet. Rüböl wird mit alkoholischem Kali verseift, aus der Lösung werden, nachdem der Alkohol grösstentheils verjagt ist, die Fettsäuren durch Schwefelsäure abgeschieden und mittelst eines Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit getrennt. Man löst

dieselben nun in der dreifachen Menge Alkohol von 95 pCt. und kühlt die Lösung auf 0° ab. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Erucasäure in schönen Krystallen ab, man presst dieselben zwischen Leinewand scharf ab, löst nochmals in Alkohol und lässt bei 0° krystallisiren. Die so gereinigte Erucasäure schmilzt bei 34° C. Die Analyse derselben ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$	Gefunden
C	78.10	78.43 pCt.
H	12.43	12.56 »

Darstellung der Brassidinsäure.

Nach der Vorschrift von Haussknecht soll man die Erucasäure mit verdünnter Salpetersäure so lange erhitzen, bis Gasentwickelung stattfindet, und dann rasch abkühlen, worauf die Umwandlung in Brassidinsäure vollendet ist. Da hierbei immer ein Theil der Erucasäure in Oxydationsproducte übergeht, so haben wir es zweckmässiger gefunden, dieselbe mit verdünnter Salpetersäure nur bis zum Schmelzen zu erhitzen und dann etwas Natriumnitrit einzutragen. Auf diese Weise kann man beliebig grosse Mengen von Erucasäure in wenigen Minuten in Brassidinsäure verwandeln. Den Schmelzpunkt der letzteren haben wir übereinstimmend mit früheren Angaben bei 60° gefunden.

Zur Darstellung von Brassidinsäure bedarf man übrigens keiner reinen Erucasäure, sondern kann das aus dem Rüböl abgeschiedene Fettsäurengemisch direct mit Salpetersäure und Natriumnitrit behandeln. Da die Brassidinsäure in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur ungemein schwerlöslich ist, so lässt sie sich aus dem Reactionsproduct durch zweimalige Krystallisation aus Alkohol leichter in erhalten. Brassidinsäure sowohl wie Erucasäure lassen sich unter nur theilweiser Zersetzung destilliren.

Die Analyse der Brassidinsäure ergab:

	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$	Gefunden	
C	78.10	78.13	78.50 pCt.
H	12.43	12.37	12.49 »

Glyceride.

Glycerinäther der Erucasäure und Brassidinsäure waren bisher nicht bekannt. Wir haben versucht, das im Rüböl enthaltene Erucasäureglycerid durch Krystallisation in der Kälte abzuscheiden, konnten aber bisher kein reines Product auf diesem Wege gewinnen. Dagegen haben wir die entsprechende Brassidinsäureverbindung isolirt.

Tri-Brassidin.

100 Theile Rüböl wurden mit 5 Theilen Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. gemischt und 1 Theil Natriumnitrit allmählich zu-

gesetzt. Die Mischung wurde unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen, nach welcher Zeit das Oel krystallinisch erstarrt war. Nachdem die Masse durch Waschen mit heissem Wasser von Salpetersäure befreit war, wurde sie in Aether gelöst und unter 0° abgekühlt. Hierbei schieden sich kleine Kryställchen in reichlicher Menge ab, welche von der Mutterlauge durch Abpressen befreit und durch wiederholtes Auflösen in Aether und Ausfällen mit Alkohol gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 47°, erhitzt man aber die Verbindung über ihren Schmelzpunkt und lässt erkalten, so schmilzt sie bei nochmaligem Erhitzen bereits bei 36°. In diesem Verhalten gleicht sie also den Triglyceriden der Palmitinsäure, Stearinsäure und Myristinsäure. Die Analysen der Substanz lieferten der Formel des Tribrassidins entsprechende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	78.71	78.35 pCt.
H	12.16	12.34 »

Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird das Tribrassidin leicht verseift. Die daraus abgeschiedene Säure schmolz bei 60° und verhielt sich wie Brassidinsäure. Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_{22}H_{42}O_2$	Gefunden
C	78.10	78.30 pCt.
H	12.43	12.32 »

Das Tribrassidin ist ein glanzloses, krystallinisches Pulver, es ist in Alkohol fast unlöslich, leicht löslich in Aether und Chloroform. In heissem Amylalkohol löst es sich ebenfalls, scheidet sich aber in gelatinöser Form wieder aus.

Di-Erucin.

Wie schon erwähnt, gelang es uns nicht, aus frischem Rüböl das normale Glycerid der Erucasäure zu isoliren. Ein basisches Glycerid derselben haben wir indessen aufgefunden. In Fässern mit Rüböl, die sehr lange ruhig gestanden haben, findet sich öfters am Boden eine gelblichweisse, talgartige Masse, welche von den Oelfabrikanten »Stearin« genannt wird.

Wir hatten Gelegenheit, mehrere Kilo von dieser Masse zu erhalten. Die Untersuchung derselben ergab, dass sie zum grösseren Theil aus einem prachtvoll krystallisirenden, bei 47° C. schmelzenden Fett bestand. Zur Reindarstellung des letzteren löst man die Masse in möglichst wenig Aether, filtrirt und versetzt die Lösung mit Alkohol, worauf sich allmählich farblose Krystalle abscheiden. Durch nochmalige Behandlung mit Aether und Alkohol erhält man dieselben völlig rein. Da dieses Fett beim Verseifen vollkommen reine Erucasäure lieferte, glaubten wir anfangs das Trierucin in Händen zu haben,

die damit angestellten Analysen ergaben aber unzweifelhaft, dass die nicht der Fall war:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	auf Tri-Erucin
C	76.79	77.04	77.03	78.71 pCt.
H	12.49	12.33	12.23	12.16 »

Um festzustellen, ob das Fett überhaupt ein Glycerinäther sei, wurden 10 g desselben mit 6 g Barythydrat kurze Zeit erhitzt, darauf durch Zusatz von Alkohol die Verseifung vervollständigt, der Alkohol verjagt und die Barytseife mit Wasser ausgekocht.

Die Lösung wurde mit Schwefelsäure übersättigt, mit kohlensaurem Baryt digerirt, filtrirt und eingedampft. Es hinterblieb eine syrupartige, süssschmeckende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Acroleïngeruch entwickelte und bei der Oxydation mit Permanganat in kalter alkalischer Lösung Oxalsäure lieferte. Dieselbe war also ohne Zweifel Glycerin. Hiernach blieb nur die Annahme übrig, dass das Fett kein normales, sondern ein basisches Glycerid sei. Verbindungen des Glycerins mit 1 oder 2 Molekülen einer Fettsäure sind bisher in der Natur nicht aufgefunden, dagegen von Berthelot künstlich dargestellt worden. Das oben beschriebene Fett bildet den ersten Fall des natürlichen Vorkommens solcher Glyceride. Die Analysen desselben stimmen befriedigend auf einen zweisäurigen Erucasäureäther des Glycerins (Di-Erucin). Die Formel $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$ verlangt:

	Berechnet	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	77.04	77.03	77.04	76.79	76.52	pCt.
H	12.02	12.23	12.33	12.49	12.25	»

Zur Bestätigung dieser Formel haben wir die Menge der Erucasäure, welche beim Verseifen des Di-Erucins entsteht, nach der Hehner'schen Methode bestimmt. Gefunden wurden 91.56 pCt. Erucasäure, während sich für Di-Erucin 92.35, für Tri-Erucin 96.39 pCt. berechnen.

Das Di-Erucin bildet seidenglänzende Krystalle, ist leicht löslich in Aether und Ligroïn, fast unlöslich in kaltem, dagegen ziemlich löslich in kochendem Alkohol. Die daraus dargestellte Erucasäure schmilzt bei 34°; sie wurde analysirt und ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	78.04	78.10 pCt.
H	12.61	12.43 »

Ob das Di-Erucin bereits im frischen Rüböl enthalten ist oder ob es sich erst beim Lagern des Oels aus Tri-Erucin unter gleichzeitiger Entstehung freier Erucasäure bildet, haben wir bisher nicht

mit Sicherheit feststellen können. Doch hat die letztere Annahme viel Wahrscheinlichkeit.

Di-Brassidin.

Behandelt man Di-Erucin in der mehrfach beschriebenen Weise mit Salpetersäure und Natriumnitrit, so geht es in die entsprechende Brassidinsäureverbindung über. Dieses Di-Brassidin unterscheidet sich von dem Tri-Brassidin durch seine geringere Löslichkeit in Aether, aus welchem es in schwach glänzenden Krystallen anschiesst, sowie durch seinen Schmelzpunkt, welcher bei 65° liegt. Es besitzt keinen doppelten Schmelzpunkt. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali liefert es Brassidinsäure. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_3H_5(OH)(C_{22}H_{41}O_2)_2$		Gefunden	
C	77.04	77.10	77.39 pCt.
H	12.02	12.21	12.22 »

Aethyläther.

Die Aethyläther der Erucasäure und Brassidinsäure werden durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säuren gewonnen. Sie scheiden sich bei diesem Verfahren als auf dem Alkohol schwimmende Oelschicht ab, können durch einen Scheidetrichter abgehoben und zweckmässiger Weise so gereinigt werden, dass man ihre ätherische Lösung mit Barytwasser ausschüttelt, um etwa noch vorhandene freie Säure zu entfernen, dann die ätherische Lösung verdunstet und den rückständigen Aether destillirt. Der

Erucasäureäthyläther $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$

bildet ein farbloses, geruchloses Oel, das bei gewöhnlicher Temperatur nicht erstarrt, über 360° unzersetzt siedet.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	78.68	78.57 pCt.
H	12.57	12.70 »

Beim Verseifen mit alkoholischem Kali wird Erucasäure zurückgebildet. Lässt man den Aether mehrere Tage in mässiger Wärme mit Salpetersäure und etwas Kaliumnitrit stehen, so geht er über in den

Aethyläther der Brassidinsäure $C_{22}H_{41}O_2(C_2H_5)$.

Diesen gewinnt man leichter aus Brassidinsäure in der vorstehend für den Erucasäureäther angedeuteten Weise als ein farbloses Oel, das im reinen Zustand bei gewöhnlicher Temperatur fest wird und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol in prachtvollen glas-

glänzenden Blättern erhalten werden kann, welche bei 29—30° schmelzen. Er siedet über 360° unzersetzt. Die Analyse ergab

	Ber. für $C_{24}H_{46}O_2$	Gefunden I.	II.
C	78.68	78.55	78.81 pCt.
H	12.57	12.88	12.66 »

Es schien von Interesse die Dampfdichten der beiden Aether zu ermitteln, da für die Aufklärung der merkwürdigen Isomerien die sichere Kenntniss des Molekulargewichts im Gaszustand Anhaltspunkte liefern konnte. Es gelang indess nicht brauchbare Zahlen zu erhalten. Im Schwefeldampf erhitzt, zersetzten sich die Aether auch in einer Stickstoffatmosphäre.

Anhydride $C_{44}H_{82}O_3$.

Zunächst wurde nun die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf beide Säuren studirt. Man erhält beim Zusammenschmelzen von Phosphorpentachlorid mit Erucasäure sowohl wie mit Brassidinsäure ölige Substanzen, aus welchen weder durch Aether noch durch Benzol einheitliche Körper isolirt werden konnten. Beim Kochen mit Alkohol entstehen daraus krystallisirte Producte, welche sich als chlorhaltig erwiesen und aus welchen keine reine Substanz gewonnen werden konnte. Bessere Resultate erhält man bei Einwirkung von Phosphortrichlorid. Gleiche Moleküle Erucasäure und Phosphortrichlorid schmelzen auf dem Wasserbade unter lebhafter Salzsäureentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit zusammen. Auf Zusatz von Alkohol zu der erkalteten ölförmigen Masse scheidet sich ein auch in grossem Ueberschuss von siedendem Alkohol nur sehr langsam lösliches Oel ab. Die Analyse und die Eigenschaften zeigen, dass dasselbe aus einem Anhydrid der Erucasäure besteht.

	Ber. für $C_{44}H_{82}O_3$	Gefunden
C	80.24	80.20 pCt.
H	12.46	12.63 »

Der Körper ist sehr leicht in Aether, Benzol und Chloroform löslich, dagegen sehr schwer löslich in Alkohol. Kocht man ihn lange mit letzterem Lösungsmittel oder auch nur kurze Zeit mit alkoholischem Kali, so wird die Erucasäure zurückgebildet. In einer Kältemischung erstarrt das Anhydrid der Erucasäure zu einer blättrigen Krystallmasse.

Brassidinsäure mit Phosphortrichlorid zusammengeschmolzen giebt ein beim Erkalten erstarrendes Oel, das aus Alkohol in glänzenden Tafeln erhalten werden kann, welche bei 28—29° schmelzen. Es gleicht in seinem Verhalten dem Anhydrid der Erucasäure, ist unlöslich in

Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol. Alkoholisches Kali führt es beim Kochen rasch in das Kalisalz der Brassidinsäure über.

Amide.

Leitet man in eine ätherische Lösung der Anhydride unter guter Kühlung Ammoniakgas ein, so erstarrt in kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der im Wesentlichen aus den Amiden der betreffenden Säure besteht.

Erucasäureamid, $C_{22}H_{41}O(NH_2)$, wird rasch rein erhalten, wenn das abgepresste Product der Einwirkung von Erucasäureanhydrid und Ammoniak mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält dann bei 84° schmelzende, farblose Nadeln, die leicht in Aether und Benzol löslich sind, schwer in Alkohol und unlöslich in Wasser.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	78.33	77.96 pCt.
H	12.7	13.71 »
N	4.14	4.50 »

In gleicher Weise ist das

Amid der Brassidinsäure, $C_{22}H_{41}ONH_2$,

erhalten worden. Es schmilzt bei 90° und zeigt im Uebrigen alle Eigenschaften des Erucasäureamids, nur im Allgemeinen eine etwas geringere Löslichkeit. Die Amide wurden auch erhalten durch Erhitzen der Aethyläther beider Säuren mit sehr concentrirtem Ammoniak auf 230° im Einschlussrohr. Doch ist es in diesem Falle nicht ganz leicht, das Product rein zu erhalten.

Anilide.

Wie die Amide, so lassen sich auch die Anilide aus den Anhydriden oder den Säuren durch Kochen mit Anilin leicht darstellen. Erucasäureanilid ist eine bei 55° schmelzende Krystallmasse, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Brassidinsäureanilid schmilzt bei 78°. Die Analyse des letzteren ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	81.15	80.80 pCt.
H	12.09	11.59 »

Es wurde versucht, die Amide durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid in die entsprechenden Nitrile überzuführen. Vollzieht man diese Operation unter gewöhnlichem Druck, so erhält man ein Oel, dessen Analyse zwar auf die Zusammensetzung eines Nitrils stimmende Zahlen liefert, das aber bei längerem Kochen mit alkoholischem Kali weder Ammoniak abspaltet, noch eine Rückbildung der

Säuren erfährt. Bekanntlich sind die Nitrile der höheren Reihen sehr beständig, indessen sollen weitere Versuche, namentlich unter Anwendung der Destillation im luftverdünnten Raume, die Frage entscheiden, ob hier wirklich Nitrile vorliegen.

Durch Destillation der Kalksalze, der Erucasäure und Brassidinsäure sind weiter die Ketone beider Säuren dargestellt worden. Man erhält sie durch Auskochen des Destillats mit Alkohol. Es sind krystallinische, in Alkohol sehr schwer lösliche Substanzen, welche trotz häufigen Umkrystallisirens noch nicht ganz rein erhalten werden konnten. Vorläufig sei nur angeführt, dass beide Säuren verschiedene Ketone liefern.

Zunächst beabsichtigen wir, den Abbau der Säuren durch Behandlung der Amide mit Brom in alkalischer Lösung nach Hofmann's Methode zu versuchen.

General-Versammlung vom 17. December 1886.

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

Der Vorsitzende freut sich, eine so ungewöhnlich zahlreiche Versammlung zu begrüssen.

Von dem Secretariate sei die Personalstatistik der Gesellschaft in folgenden Zahlen zusammengestellt worden.

Die Gesellschaft zählte am:

	20. Dec. 1883	19. Dec. 1884	18. Dec. 1885	17. Dec. 1886
Ehrenmitglieder	16	14	15	14
Ordentliche Mitglieder	2357	2566	2722	2910
Ausserordentliche Mitglieder . .	364	322	407	443
	2737	2902	3144	3367

Aus diesen Zahlen sei ersichtlich, dass die Gesellschaft auch im abgelaufenen Jahre erfreulicher Weise sich vergrössert habe; die Zunahme betrage 223 Mitglieder. Die Mitgliederzahl allein könne begreiflicher Weise nicht als Maassstab des Gedeihens einer Gesellschaft betrachtet werden; immerhin dürfe man aus derselben schliessen, dass sich die Thätigkeit des Vereins in noch stets wachsendem Umfange ersprieslich erwiesen hat.

Der Vorsitzende bedauert, der Versammlung den Tod einer erheblichen Anzahl von Mitgliedern anzeigen zu müssen. Nach den Nachrichten, welche bei dem Secretariate eingelaufen seien, umfasse die diesjährige Todtenliste folgende Namen, unter ihnen leider auch den eines berühmten Ehrenmitgliedes, über dessen Lebensgang eingehendere Mittheilungen erwartet würden.

Prof. Dr. A. Butlerow, St. Petersburg, Ehrenmitglied.
D. M. Baswitz, Berlin.
Franz Bennow, Salzwedel.
Oberlehrer Dr. C. Bulk, Barmen.
Prof. F. Filippuzzi, Padua.
Dr. W. Lacoste, Aachen.
Dr. E. Liebermeister, Unna.
Dr. Joh. Lindner, Elberfeld.
Prof. Dr. E. Linnemann, Prag.
Prof. Wm. R. Nichole, Boston.
Prof. Dr. Panum, Kopenhagen.
Dr. M. Reimann, Berlin.
Geh. Bergrath Prof. Dr. C. F. M. Websky, Berlin.
Steph. Wertheim, Berlin.
Dr. O. Ziurek, Berlin.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren.

Der Vorsitzende geht nun zur Statistik der wissenschaftlichen Thätigkeit über, indem er zunächst eine die vier letzten Jahre umfassende Zusammenstellung vorlegt.

Jahrgang	1883	1884	1885	1886
Originalmittheilungen . . .	535	646	686	696
Referate	**1883**	**1884**	**1885**	**1886**
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	330	320	413	395
Organische Chemie	499	408	456	444
Physiologische Chemie	143	155	189	289
Analytische Chemie	204	147	206	209
Summa	1176	1030	1264	1337
	1883	1884	1885	1886
Seitenzahl der Jahrgänge . .	3101*)	3065*)	3515*)	3347*)

Die in mehr und mehr wachsendem Umfange geübte Wirksamkeit der Publications-Commission erhelle aus folgenden Notizen: In dem Zeitraume vom 18. December 1885 bis zum 17. December 1886 seien der Publications-Commission seitens der Redaction nicht weniger als 106 Abhandlungen vorgelegt worden. Von diesen habe die Commission 45 als nicht geeignet zur Aufnahme in diese »Berichte« erkannt. 25 Abhandlungen seien zur Kürzung bezw. Veränderung den Autoren wieder zugestellt worden; 14 Autoren hätten die gewünschte Verände-

*) In diesen Zahlen ist die Seitenzahl des Referatentheiles der Berichte, mit welchem auch Nekrologe und Jahresregister abgedruckt werden, nicht inbegriffen.

rung vorgenommen und es sei alsdann die Aufnahme ihrer Abhandlungen in die »Berichte« erfolgt.

Noch, fährt der Vorsitzende fort, habe er der Gesellschaft kurz über die beiden Denkmäler Mittheilung zu machen, deren Errichtung die chemische Gesellschaft in die Hand genommen habe.

Was zunächst das Liebig-Denkmal in Giessen anlange, so freue er sich, der Versammlung sehr wesentliche Fortschritte melden zu können.

Schon in der letzten General-Versammlung habe er die nahe Vollendung des Schaper'schen Modelles angezeigt und bemerkt, dass die Executiv-Commission im Sinne ihrer Befugnisse die Bildung einer Jury vorbereite. Diese sei mittlerweile gewählt worden und zwar bestehe dieselbe aus:

Hrn. Professor Dr. Carriere, München.
» Geh.-Rath Dr. Curtius, Berlin.
» Ober-Baurath Holzapfel, Giessen.
» Geh. Oberbaurath Dr. F. Müller, Darmstadt.
» Geh. Oberbaurath Prof. Dr. v. Ritgen, Giessen.
» Prof. Dr. Will, Giessen.
» Bildhauer Prof. Albert Wolff, Berlin.

Als Ersatzmänner seien ferner

Hr. Director Hess, Giessen, und
» Buchhändler Ricker, Giessen,

gewählt worden.

Im Laufe des Monats März sei das vollendete Modell Schaper's nach Giessen gesendet und dort in der Aula des Universitäts-Gebäudes ausgestellt worden. Der Beifall des Publicums sei ein ungetheilter gewesen. Auch habe sich die Jury einstimmig für die Annahme des Entwurfes ausgesprochen. Von den Jury-Mitgliedern hatten die HH. Holzapfel, von Ritgen und Will ihr Votum in der Sitzung des Giessener Localcomités am 2. April abgegeben. Die HH. Carriere, Curtius und Wolff hätten das Modell in Berlin gesehen und schriftlich abgestimmt, ebenso Hr. Müller, der im Laufe des Aprils besonders zum Zwecke der Prüfung nach Giessen gekommen war.

In Folge dieser Entscheidung sei er — der Vorsitzende — mit Hrn. Prof. Schaper bezüglich der Ausführung des Denkmals in Verhandlung getreten und es habe sich dabei herausgestellt, dass die vorhandenen Mittel allerdings noch nicht vollkommen reichen. Nichtsdestoweniger sei Hr. Schaper mit Herstellung des Arbeitsmodelles in halber natürlicher Grösse bereits emsig beschäftigt, da zu hoffen sei, dass sich für den Fehlbetrag auf die eine oder andere Weise ein Ausgleich finden werde.

Noch hätten sich aber in dieser Denkmal-Angelegenheit zwei wichtige Fragen aufgeworfen, welche nicht unberührt bleiben dürften. Die eine betreffe das für das Denkmal zu wählende Material. Bisher sei Bronce für dasselbe in Aussicht genommen worden, allein die Auffindung eines Marmors von ausserordentlicher Härte und von besonders schöner Farbe in Tyrol habe in Hrn. Schaper den Wunsch rege gemacht, das Denkmal in diesem Marmor auszuführen, ein Wunsch, mit dem sich die Executiv-Commission sowohl, wie das Giessener Local-Comité einverstanden erklärt habe, allerdings unter der Voraussetzung, dass für Deckung im Winter gesorgt werde.

Die andere Frage, welche den Platz für die Aufstellung des Liebig-Denkmals in Giessen anlange, sei leider noch nicht in befriedigender Weise gelöst. Das Local-Comité wünsche das Standbild vor dem neuen Universätsgebäude zu errichten, welchen Platz Hr. Schaper aus schwerwiegenden Gründen für ungeeignet halte. Dagegen seien in den Anlagen, welche die Stadt umgeben, mehrere vortreffliche Plätze vorhanden, auf denen dem Denkmale ein schöner grüner Hintergrund gesichert wäre, wie ihn das Goethe-Denkmal im Thiergarten gefunden hat. Noch sei man zu keiner definitiven Entscheidung gelangt, er — Vorsitzender — gebe sich noch immer der Hoffnung hin, dass das Giessener Local-Comité den Wünschen des Hrn. Schaper, die er für vollkommen gerechtfertigt halte, Rechnung tragen werde.

Schliesslich wolle er nicht unterlassen, die Summe zu verzeichnen, welche laut Mittheilungen des Hrn. Alexander, von dem Bankhause Warschauer & Co. in Berlin, und des Hrn. Buchhändler Ricker in Giessen zur Verfügung stehen. Diese Summe belaufe sich auf 92 162 ℳ, im Vorjahre standen 89 580 ℳ zur Verfügung. Der Fond hätte sich demnach, allerdings einschliesslich der zugeschlagenen Zinsen, um 2582 ℳ vermehrt.

Zu dem Wöhler-Denkmal in Göttingen übergehend, bemerkt der Vorsitzende, dass auch diese Angelegenheit erfreuliche Fortschritte gemacht habe. Es scheine angezeigt, hier zunächst die Finanzlage anzugeben. Im Vorjahre habe er bereits auf die erfolgreichen Bemühungen des Göttinger Local-Comités hingewiesen, welche sich unter Zugrundelegung einer von dem Secretär und Quästor der Universität, Hrn. Dr. Pauer, ausgearbeiteten Liste sämmtliche Schüler Wöhler's um weitere Beiträge bemüht habe.

Die Fortsetzung dieser Bemühungen sei auch während des letzten Jahres in hohem Grade erfolgreich gewesen. Namentlich seien aus Amerika noch recht erhebliche Beiträge eingegangen. Man könne sich aber der Ansicht nicht verschliessen, dass nur wenig Aussicht vorhanden sei, den Fond noch erheblich zu vermehren. Im Vorjahre seien 16 258 ℳ 41 ₰ zur Verfügung gewesen, heute sei der Denkmalfond auf

21 036 ℳ 99 ₰ angewachsen; es seien also im Laufe des letzten Jahres noch 4 778 ℳ 58 ₰ gesammelt worden. Von der verfügbaren Summe befänden sich 13 541 ℳ 51 ₰ in den Händen des Schatzmeisters der Deutschen chemischen Gesellschaft Hrn. J. F. Holtz und 7 495 ℳ 48 ₰ in der Verwaltung des Göttinger Localcomités.

In Uebereinstimmung mit letzterem beabsichtige nunmehr der Vorstand mit der Ausführung des Wöhler-Denkmals vorzugehen. Um die verfügbaren Fonds nicht zu mindern, habe man beschlossen, von einer allgemeinen Concurrenz Abstand zu nehmen. Dieser Beschluss sei wesentlich durch den Umstand erleichtert worden, dass sich eine Reihe namhafter Künstler um den Auftrag beworben haben, nämlich die Herren

C. Dopmeyer	in Hannover
Ferdinand Hartzer	» Berlin
Küsthardt	» Hildesheim
Eduard Lürssen	» Berlin
Paul Pietsch	» Berlin
Oscar Rassau	» Dresden
Richard Rusche	» Berlin
Paul Werner	» Berlin.

Den genannten Künstlern solle nunmehr anheimgegeben werden, Skizzen für das Wöhler-Denkmal einzusenden, unter denen alsdann eine noch zu ernennende Jury zu entscheiden hätte.

Noch dürfe nicht unerwähnt bleiben, dass auch bereits bezüglich der Form, welche dem Denkmal gegeben, und des Platzes, an welchem es aufgestellt werden soll, ein Meinungsaustausch zwischen dem Göttinger Localcomité und dem Vorstande der Gesellschaft stattgefunden habe. Das Localcomité in Göttingen habe sich für eine Kolossal-Büste ausgesprochen, während nach der einstimmigen Ansicht des Vorstandes der chemischen Gesellschaft eine Porträtstatue vorzuziehen wäre. Auch den Vorschlage, das Denkmal vor dem chemischen Laboratorium aufzustellen, habe sich der Vorstand nicht unbedingt anschliessen können. Da, wie die Göttinger Zeitung berichtet, auch in dortigen Universitätskreisen verschiedene Ansichten zum Ausdrucke gelangt seien, so hätten sich Localcomité und Vorstand dahin geeinigt, die Frage der Form und des Platzes vor der Hand unentschieden zu lassen und den Künstlern, welche sich um den Auftrag bewerben, frei zu stellen, ob sie dem Denkmale die Form einer Statue oder einer Büste geben wollen.

Der Schatzmeister erläutert nunmehr den weiter unten abgedruckten finanziellen Jahresbericht und erörtert eingehend die Ursachen des

der Gesellschaft im Jahre 1885 erwachsenen erheblichen Deficits. Er betont, dass diese Ursachen keineswegs vorübergehende, sondern dauernde seien und dass die Gesellschaft nur dann hoffen dürfe, den Aufgaben, welche sie sich gestellt habe, ebenso wie bisher gerecht zu werden, wenn sie sich entschliesse, ihre Einnahmen entsprechend zu erhöhen.

Zu Revisoren des financiellen Jahresabschlusses werden die Hrn. K. Keferstein, L. Schaeffer und O. N. Witt ernannt.

Behufs Vereinfachung der Geschäfte schlägt Hr. C. A. Martius vor, am Schluss der Sitzung alsbald Revisoren auch für das nächste Jahr zu ernennen, damit der General-Versammlung vom Jahre 1887 ein bereits geprüfter financieller Jahresbericht vorgelegt werden könne. Die Versammlung beschliesst, demgemäss zu verfahren und für den Behinderungsfall eines der drei im Vorjahre gewählten Revisoren auch einen Stellvertreter zu ernennen.

Der Schriftführer constatirt aus der Präsenzliste die Anwesenheit von 83 ordentlichen Mitgliedern der Gesellschaft.

Anknüpfend an die obigen Bemerkungen des Hrn. Schatzmeisters begründet der Vorsitzende nochmals kurz den vom Vorstande gestellten Antrag auf Abänderung von § 6 der Statuten und eröffnet darüber, nachdem der Schriftführer den auf Veränderung der Statuten bezüglichen § 24 der gegenwärtig gültigen Statuten verlesen hat, die Discussion. An derselben betheiligten sich, für den Antrag sprechend, die HHrn. J. F. Holtz, C. A. Martius, F. Tiemann und C. Wurster, welche sämmtlich die Erhöhnng der Mitgliederbeiträge als unumgänglich nothwendig für eine gedeihliche Weiterentwicklung der Gesellschaft erachten, und Hr. H. Herzfeld, welcher sich gegen den Antrag wendet, da er es nicht für gerechtfertigt hält, dass die Berliner ordentlichen Mitglieder fünf Mark mehr als die übrigen im deutsch-österreichischen Postverbande wohnenden Mitglieder zahlen.

Nachdem ein von Hrn. K. Keferstein gestellter Antrag auf Schluss der Debatte angenommen worden ist und der Vorsitzende nochmals darauf hingewiesen hat, dass für Statutenänderungen Zweidrittel-Majorität erforderlich ist, wird zur Abstimmung über den vom Vorstande gestellten Antrag geschritten. Die Schriftführer constatiren, dass 57 Stimmen für und 23 Stimmen gegen den obigen Antrag abgegeben worden sind. Derselbe ist daher zum Beschluss erhoben. § 6 der Statuten hat dadurch die folgende Fassung erhalten:

> »§ 6. Jedes ordentliche oder ausserordentliche Mitglied zahlt einen jährlichen Beitrag von 25 *M*. 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 *M*.

Der Mitgliederbeitrag ist für das laufende Kalenderjahr dem Schatzmeister im Voraus einzusenden. Erst nach Zahlung des Beitrages 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 ein einmaligen Beitrag von 500 *M* pro Mitglied zahlen, sind von der Zahlung der jährlichen Beiträge befreit.«

Die Versammlung widmet sich alsdann dem Wahlgeschäfte und ernennt zu Scrutatoren die HHrn. F. v. Dechend, M. Dennstedt, M. Freund und P. Krüger.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für das Jahr 1887 liefert das nachstehende Ergebniss:

Vorstand für das Jahr 1887.

Präsident:

A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:

H. Landolt. R. Fresenius.

C. A. Martius. L. v. Barth.

Schriftführer:

A. Pinner. F. Tiemann.

Stellvertretende Schriftführer:

W. Will. Eug. Sell.

Schatzmeister:

J. F. Holtz.

Bibliothekar:

S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
A. Bannow.	L. Knorr.
A. Geyger.	V. Merz.
H. Wichelhaus.	R. Otto.
G. Krämer.	R. Nietzki.
C. Scheibler.	Th. Zincke.
H. Kunheim.	H. Brunck.
C. Liebermann.	H. Ost.
M. Dennstedt.	F. Krafft.

Nach vorgenommener Prüfung der Bücher berichtet Hr. K. Kefer-stein Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten Bericht richtig befunden und dem Schatzmeister Decharge ertheilt habe.

Für das Jahr 1887 werden zu Revisoren des financiellen Jahresberichtes die HHrn. K. Kefertein, L. Schaeffer und O. N. Witt und als Stellvertreter Hr. B. Genz ernannt.

Der Vorsitzende gedenkt sodann des lebhaften Interesses, welches der derzeitige Präsident, Hr. A. Kekulé, der Gesellschaft stets entgegengebracht und von Neuem zumal bei der diesjährigen Naturforscher-Versammlung bethätigt habe.

Die Versammlung erhebt sich von den Sitzen, um dem Herrn Präsidenten ihre Anerkennung darzubringen.

Der Vorsitzende dankt sodann den Revisoren und Scrutatoren für ihre Mühewaltung und schliesst die Versammlung nach 11 Uhr.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

Jahres-
der Kasse der „Deutschen

	ℳ	₰	ℳ	₰
Cassabestand am 18. December 1885	.	.	414	00
Einnahmen.				
Lebenslängliche Beiträge:				
No. 89—92 von 4 Mitgliedern . . . ℳ 1,200.00				
Jährliche Beiträge pro 1886				
im Laufe dieses Jahres eingegangene - 62,985.00				
Jährliche Beiträge von Instituten				
im Laufe dieses Jahres eingegangen - 275.00				
Jährliche Beiträge pro 1885				
im Laufe dieses Jahres eingegangen . - 1,220.00	65,680	00		
Zinsen pro 1886 auf das Gesellschafts-Vermögen	3,294	00		
Diverse:				
verkaufte Generalregister . . . . ℳ 100.00				
verkaufte einzelne Hefte . . . . . - 16.00				
Coursgewinn auf fremde Valuten . - 22.35	138	35		
Gesammt-Einnahme	.	.	69,112	35
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:				
ℳ 38,400 Berliner 4% Pfandbriefe	.	.	40,575	80
Summa	.	.	110,102	15

Vermögens-Aufstellung am 17. December 1886.

	ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	.	.	440	05
Werthpapiere (Börsencours vom 14. December 1886):				
ℳ 61,200 Berliner 4% Pfandbriefe . . à 105.00	.	.	64,260	00
Summa	.	.	64,700	05

Berlin, den 17. December 1886.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss

Chemischen Gesellschaft“ pro 1886.

Ausgaben.		ℳ	₰	ℳ	₰
Auszahlung an die Buchhandlung:					
a) zur Ausgleichung der Schlussabrechnung pro 1885	ℳ 5,535.35				
b) für Drucklegung der Berichte von 1886	- 36,500.00				
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 12,926.15				
		54,961	50		
Honorare:					
für die Gehülfen der Redaction . .	- 3,450.00				
für Ordnen der Referate	- 2,000.00				
für Patentberichte pro 1886 . . .	- 360.00				
für gelieferte Referate	- 4,718.75				
für das Register pro 1885 . . .	- 1,166.25				
		11,695	00		
Diverse:					
für die Naturforscher-Versammlung	- 1,000.00				
für die Bibliothek	- 1,315.65				
für die Redaction	- 3,637.35				
für die Casse	- 1,280.20				
für das Secretariat	- 1,582.25				
		8,815	45		
Gesammt-Ausgabe				75,471	95
Ferner wurden der Kasse entzogen durch Ankauf von:					
ℳ 33,000 Berliner 4% Pfandbriefe				34,190	15
Cassabestand am 17. December 1886				440	05
Summa . . .				110,102	15

Berlin, den 17. December 1886.

Für die Richtigkeit:

Karl Keferstein. **L. Schaeffer.** **Otto N. Witt.**

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1886 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten.

Abbott, Helen C. D., Philadelphia, Pa.
Abt, A., Mülhausen i./E.
Anwandter, Ernst, Stuttgart.
Arnter, Knut Erik, Upsala.
Arshesius, Dr. Svante, Upsala.
Astafieff, Alexander,
Astié, Herm., München.
Bachmann, Gustav, Dresden.
Bardwell, F. H. } Boston, Mass.
Barmm, Chas. E. }
Bauer, Dr. Herm., Darmstadt.
Bauer, Dr. R. W., Göttingen.
Baurath, Heinrich, Kiel.
Bayley, W. S., Baltimore, Mass.
Behla, Gustav, Berlin.
Bein, Dr., Berlin.
Belloni, Dr. Cesare, Milano.
Benz, G., Stuttgart.
Berger, Karl, Zürich.
Bernhardt, Gustav, Genf.
Bewad, Iwan, Nowaja-Alexandrya.
Biedermann, Dr. A., Lodz.
Binda, Ambrojio, Milano.
Bladin, Joh. Adolph, Upsala.
Blau, Fritz, Wien.
Block, Dr. J., Birkenfeld a./Nahe.
Bodlaender, Dr. Guido, Bonn.
Böhm, Dr. L. K., Frankfurt a./M.
Bökmann, Dr. Otto, München.
Bomanji-Sorabji, Poona (Indien).
Bonz, Richard, Zürich.
Bothamley, Ch. H., Leeds.
Brack, Jakob, Basel.
Bradley, W. P., Williamstown, Mass.
Brass, Dr. W., Poppelsdorf-Bonn.
Breslauer, Dr. Max, Brandenburg a./H.
Brunner, Prof. Dr. B., Dorpat.
Busch, F. W., Rostock.
Büttner, Max, Dresden.
Casanova, Rafael C., Braunschweig.

Challaud, Paul, Neuville s./Saône.
Chandelow, Dr. Theodor, Lüttich.
Chase, R. L., Albany, N.-Y.
Chatard, Dr. T. M., Washington.
Clark, Prof. Dr. J. E., Detroit, Mich.
Cluss, München.
Coehn, Alfred, München.
Collichonn, Fr., Freiburg i./Br.
Colman, H. G.. Manchester (England).
Coninck, H. de, Mühlhausen i./E.
Cornelius, Dr. Hans, München.
Crafts, Prof. James M., Paris.
Csáky, Dr. Graf Joseph, Klausenburg.
Day, Dr. D. T., Baltimore, Md.
Day, Wm. C., Nashville, Tenn.
Degen, Dr. Joseph, Düren.
Deike, Wilhelm, Rostock i./M.
Delisle, A., Strassburg i./E.
Demme, Prof. Dr. Rud., Bern.
Denner, C., Marburg.
Diehl, Dr. Ludwig, Waldhof bei Mannheim.
Dingeldey, Alex., Beckum (Westfalen).
Dorsch, Dr. Robert, Darmstadt.
Dralle, Dr. Chr., Wadensweil a./Züricherseе.
Dreden, Fr. von, Freiburg i./Br.
Dumas, P., Genf.
Duparc, Louis, Genf.
Dyckerhoff, Dr. Oscar, Puerto de Mazzarow.
Dyson, G., Manchester.
Edhan, Haleil Bey, Bern.
Ehrlich, Ed., Wien.
Ehrmann, Ed., Paris.
Englaender, Paul, Genf.
Eraus, P. N., Cambridge, Mass.
Escales, Dr. E. R., Crefeld.
Eurich, Heinrich, Frankfurt a./M.
Fencl, B., } Wien.
Fencl, V., }
Finger, Hermann, Leipzig.
Fischer, Joseph, Basel.
Fischer, Louis, Münschen.
Forel, S., Mülhausen i./E.
Fränkel, Prof. Dr. A., Berlin.
Fränkel, Ignaz, Würzburg.

Frankfeld, H., Genf.
Franzen. Dr. Anton, Aachen.
Frear, Prof. Dr. William, Centre Co., Pa., U. S. A.
Freisdorf, Berlin.
Freudenberg-Peters, Gerh., Chemnitz.
Fries, Harold H., Berlin.
Fritz, Ad., Wien.
Früh, Conrad, Zürich.
Fürstenberg, Franz, Berlin.
Gadebusch, Georg, Freiburg i./Br.
Gáspár, Joh., Klausenburg.
Gautier, Henry, Paris.
Gay, Alfred, St. Petersburg.
Gerland, Conrad, Marburg.
Gerson, Dr., Hamburg.
Gerster, Nicolaus, Zürich.
Giersbach, Dr. Julius, Stuttgart.
Gill, A. H., Boston.
Gillet, Aubel.
Glarer, Moritz, Bielitz.
Gleudinning, H., Cheshire.
Gonzalez, Carlos, Berlin.
Goodwin, Charles Cowan, Manchester.
Griepentrog, Hugo, Hannover.
Gross, F., Berlin.
Grüne, Hans Berlin.
Gubbe, Dr. Otto, Stettin-Grünhof.
Guitermann, A. L. Waldkirch.
Guntz, Prof. A., Nancy.
Hahn, Joh., München.
Hansen, Dr. A., Kiel.
Hartmann, Willy, Berlin.
Hássák, Maurus, Klaussenburg.
Hasselbach, Eduard, Leipzig.
Haupt, Hermann, Würzburg.
Heffter, Dr. Arthur, Leipzig.
Heinichen, Otto, Halle.
Held, Hans, München.
Henderson, George G., Glasgow.
Hermann, Dr. Carl, Schönebeck.
Hermann, Paul, Göttingen.
Heuser, Aug., Kiel.
Heusser, Emil, Mannheim.
Heydrich, C., Charlottenburg.

Heymann, Bernh., München.
Hillger, H. W., Baltimore.
Hilsebein, Dr. Emil, Görlitz.
Hinz, Edwin, Halle.
Hirsch, Georg, Gera.
Hirschberger, Joseph, Würzburg.
Hochstetter, Alfred, Zürich.
Hock, Dr. Carl, Aschaffenburg.
Huston, H. A., Lafayette, Ind.
Immendorff, Heinrich, Bonn.
Immerheiser, Carl, Würzburg.
Irmisch, Martin, Berlin.
Jaber, Ernest E., Philadelphia, Penn.
Jahn, Prof. Dr. Carl, Pressburg.
Jellinek, Gustav, Wien.
Jessen, Otto, Tübingen.
Jochum, Dr. Paul, Ottweiler.
Jörns, Carl, Freiburg i./Br.
Juillard, Paul, Genève.
Kaeuffer, M. M., Liége.
Kaiser, Dr. Ad., Rittershausen.
Kamner, Joseph, Freiburg i./Br.
Kegel, O., München.
Kickelhayn, Moritz, Freiburg i./Br.
Kiener, J., Mülhausen i./E.
Kircheisen, Paul, Würzburg.
Kling, Eug., Genève.
Klingemann, Felix, Bonn.
Klobukow, Nic. v., München.
Klopsch, Dr. R., Breslau.
Klotz, Hermann, Kiel.
Kluge, Paul, Rostock i./M.
Kobbe, Fried., Rostock i./M.
Koch, Ferd., Frankfurt a./M.
Koch, Franz, Klausenburg.
Kohn, Dr. C. A., Liverpool.
Kohner, A., Berlin.
Kollbeck, Dr. F. W., Freiberg.
Königsberg, M., Mülhausen i./E.
Konowaloff, M., Moskau.
Koppe, Dr. Max, Berlin.
Korn, Dr. Ferd., Hongkong.
Köhler, Berlin.
Köhler, A. Leipzig.

Kräncker, Jacob, Strassburg.
Krauss, Jacob, München.
Kuckert, Dr. Otto, Eisenberg.
Kuhlwein, Ad., Berlin.
Kunz, Joh., Basel.
Kunze, Joh., Dresden.
Küttner, Paul, Freiburg i./Br.
Lacre, Dr. M. de, Vilvorde.
Lamblin, Dr., Lille.
Lange, Dr. Otto, Kiel.
Lau, Friedr., Rostock.
Lauch, Rich., München.
Leach, Lucien V., Philadelphia.
Leather, John, London.
Lehmann, Karlsruhe i./B.
Lehmann, Dr. F., Friedland.
Lehmann, Th., Görbersdorf.
Lehmann, Th., Rostock.
Lehnkering, Paul, Aachen.
Lepetit, Robert, Zürich.
Leroy, E., Genève.
Lesser, E., Berlin.
Leuzinger, Albert, Genève.
Liebrecht, Dr. A., Breslau.
Lindemann, A., Basel.
Lindermann, A., Wien.
Linke, Paul, Freiburg i./Br.
Linzer, Albert, Budapest.
Lipschütz, Dr. Oscar, Hamburg.
List, Dr. Reinhold, Gerlebogk.
Loyd, Rachel, Zürich.
Locher, M., Genève.
Looter, Wilhelm, München.
Loretan, H., Genève.
Low, H. Manchester.
Lowe, Alfred J. G., London.
Lowman, Oscar, München.
Löwy, Max, Freiburg.
Lüddens, Dr. H., Frankfurt a./M.
Luff, G., München.
Lusteck, Joseph, München.
Main, Ph. Thomas, Cambridge.
Manasse, Dr. O., München.
Mann, Dr. Paul, Freiberg.

Mansfeld, W., Göttingen.
Mathis, P., Genève.
Mayer, Friedr., Charlottenburg.
Mayer, Jakob, Würzburg.
Mazzara, Professor, Dr. G., Torino.
Mehren, H., Napoli.
Meixner, Alex, Frankfurt a./M.
Merck, E., Kiel.
Merck. Dr. Willy, Darmstadt.
Meyer, A., Berlin.
Militz, Emil, Leverkusen.
Moechel, J. R., New-York.
Moeller, Dr. Max, Legan b./Danzig.
Moore, Georg, Bonn.
Muhlert, Franz, Heidelberg.
Müller, Heinr., Berlin.
Münch, J., Mülhausen i./E.
Munk, Dr. J., Berlin.
Naar, Dr. Alex, Hamburg.
Nassarow, W., Mülhausen i./E..
Nassvogel, O., München.
Nef, John, München.
Nendtvich, Dr. C. M., Budapest.
Nieme, Alex, München.
Noak, E., Strassburg.
Nördlinger, H., Obertürkheim.
Obermeyer, J., Berlin.
Obremsky, M., München.
Olschanetzky, D., München.
Oppelt, Eugen, Charlottenburg.
Oppenheimer, E., Berlin.
Orndorff, W. R., Baltimoore.
Ostwald, Prof. Dr. W., Riga.
Otto, R., Berlin.
Palmer, A. W., Cambridge.
Palmer, Ed., Strassburg.
Palmer, Wynne, W., London.
Panajotow, Georg, München.
Pekrun, Joh., Dresden.
Pellizzari, Dr. G., Firenze.
Pendleton, Dr., Charlottesville.
Peters, C. Th., Heidelberg.
Petrowsky, C. v., Charlottenburg.
Petschow, G., Halle.

Pfitzinger, W., Elberfeld.
Pfülf, Aug., Speyer.
Philipp, Otto, Berlin.
Polko, Georg, Halle.
Pollack, E., Neustadt.
Poppe, Max, Bielefeld.
Pouchet, Prof. Dr. G., Paris.
Preusser, Jos., Basel.
Proromant, P. N., Paris.
Raabe, J. F., Griesheim.
Racine, S., Genève.
Raschen, Jul., London.
Ratnavelacharia, M. B. A., Secunderabad.
Rau, Dr. Henry, Hannover, York Co., Pa.
Reese, Dr. Chas. L., Baltimoore.
Reh, Dr. Aug., Pommritz.
Reher, L., Kiel.
Reichardt, Ph., Darmstadt.
Reimarus, C., Berlin.
Reiss, Jonas, Leipzig.
Resiger, R., Lodz.
Richter, E., Berlin.
Rieche, F., Berlin.
Riechelmann, R., Strassburg.
Riehm, P., Halle.
Rios, Prof. Dr. J. A. de los, Lima.
Ritsert, E., Aachen.
Robert, W., Lausanne.
Roberts, Sidney, Kersal Edge.
Rock, E., München.
Rohner, Jos., Basel.
Rolffs, E., Siegfeld.
Rosenberg, J., Göttingen.
Roux, Eug., Lyon.
Ruhsam, R., Dresden.
Rump, Chr. R., Hanover.
Sachs, Dr. Otto, Mühlheim a./M.
Saenger, Joh., Gotha.
Salomon, O., Berlin.
Salomonson, H. W., Genève.
Salzmann, S., Dresden.
Satin, H., Liesing bei Wien.
Schad, Wilh., Stuttgart.
Scheidt, Dr. Max, Würzburg.

Schell, Prof. Dr. W., Karlsruhe i./B.
Schellkopf, C. P. H., Buffalo.
Scheufelen, Dr. A., Eichberg-Steyrermühle.
Schloesser, A., Strassburg i./E.
Schluttig, O., Loschwitz.
Schmid, J., Zürich.
Schmidt, Dr. E., Barleben.
Schmidt, F., München.
Schmidt, G., Offenbach a./M.
Schmidt, R., Zürich.
Schmieder, Dr. Joh., Hannover.
Schmucker, S. C., Reading.
Scholl, R., Zürich.
Schöne, Dr. Hugo, Mainkur.
Schönfeld, F., Bonn.
Schubart, L. H., Berlin.
Schudel, Dr. B., Genève.
Schüle, G., München.
Schultz, B., Rostock i./M.
Schumann, A., Dresden.
Schütte, Rich., Sadow.
Schwarz, M., New-York.
Schweinitz, Dr. E. A. v., Salem.
Schweisgut, F., Leopoldshall.
Seidemann, L., Mülhausen i./E.
Sella, A., Biella.
Semmler, W., Breslau.
Seyler, C. A., London.
Siegfried, Max A., Leipzig.
Siegmund, R., Basel.
Simpson, A., München.
Snape, H. L., Manchester.
Söderbaum, H., Upsala.
Soff, Ph., Besigheim.
Sohst, O., Rostock.
Speth, Aug., Darmstadt.
Spiegel, Herm., Erlangen.
Spindler, Dr. H., San Giovanni Zucarico.
Spokorny, Lodz.
Staats, Friedr., Breslau.
Stahel, H., Zürich.
Steele, Rob. R., London.
Stein, Max, Würzburg.
Stricker, Th., Mülhausen i./E.

Stuhlmann, C. C., Freiburg i./Br.
Tamba, Dr. Koizou, Erlangen.
Tauber, G., Dresden.
Thorpe, Prof. T. E., London.
Töhl, Albert, Rostock i./M.
Trachsler, Passing bei München.
Traub, Max Carl, Bern.
Truffi, Dr. F., Milano.
Tubbe, Dr. Carl, Elberfeld.
Vallroth, Karl, Upsala.
Villavecchia, Vittorio, Roma.
Vogel, Joh., Göttingen.
Vortmann, Dr. G., Aachen.
Waël, R., Genève.
Waldbott, Siegmund, München.
Walder, Franz, Göttingen.
Warden, Prof. Dr., Berlin.
Wayss, A., Zürich.
Weise, Jul., Berlin.
Welten, H., Genève.
Weltner, Dr. A., Winkel.
Wenk, Karlsruhe.
Wense, W., Charlottenburg.
Wernecke, M., Marburg.
Werner, Dr. Bruno, Wurzen.
Wertheimer, Jul., St. Helens, Lancashire.
Werther, A. v., Charlottenburg.
Weyl, Dr. O., Mannheim.
Whitfield, Edw., Washington.
Wiegman, Dietrich, München.
Wiernik, Joachim, Zürich.
Wilkens, R., Tübingen.
Wilson, Prof. Dr. W. H., Madras.
Wiltshire, Ernst William, Manchester.
Winckler, S., Mülhausen i./E.
Windisch, Berlin.
Wing, Dr. John J., Cambridge.
Wirtz, Quirin, Bonn.
Wohlrab, Carl, Nürnberg.
Wohmann, Michael, Würzburg.
Wolff, Heinr., Berlin.
Wolff, Dr. Lawrence, Philadelphia.
Wunderlich, Aemilius, Würzburg.
Würthner, Dr. E., Stuttgart.

Wüst, Fr., Freiburg i./Br.
Zajzon, Béla von, Székely-Udvarhely.
Zande, H. M. van der, Leiden.
Zeidler, Th., Selb (Baiern).
Ziegenspeck, Dr. Hugo, Caulsdorf.
Ziegler, Ad. E., Zürich.
Zimmer, E., Leipzig.
Zimmermann, A., Hamburg.

Ferd. Tiemann,
z. Z. Schriftführer.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Januar 1887, Abends 7 1/2 Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

BIBLIOTHÈQUE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSA

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